

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LÍVIA CÁSSIA VIANA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES CELULÓSICOS NANOESTRUTURADOS A
PARTIR DA POLPA KRAFT DE *Pinus* sp.

CURITIBA

2013

LÍVIA CÁSSIA VIANA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES CELULÓSICOS NANOESTRUTURADOS A
PARTIR DA POLPA KRAFT DE *Pinus* sp.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Florestal.

Orientadora:

Prof^a. Graciela Ines Bolzon de Muniz

Co-orientadores:

Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

Dr. Umberto Klock

CURITIBA

2013

Ficha catalográfica elaborada por Denis Uezu – CRB 1720/PR

Viana, Livia Cássia

Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de Pinus sp. / Livia Cássia Viana. – 2013
125 f. : il.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Graciela Ines Bolzon de Muniz

Coorientadores: Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

Dr. Umberto Klock

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 09/08/2013.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Pinheiro. 2. Celulose. 3. Polpa de madeira. 4. Nanoestrutura. 5. Teses. I. Muniz, Graciela Ines Bolzon de. II. Magalhães, Washington Luiz Esteves. III. Klock, Umberto. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 547.782

CDU – 634.0.86

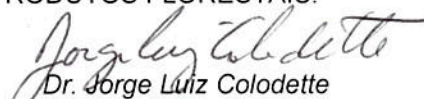


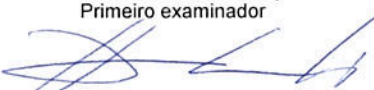
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

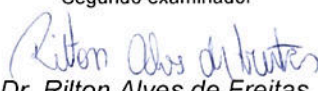
PARECER

Defesa nº. 980

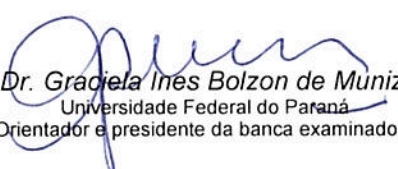
A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Livia Cássia Viana* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**DESENVOLVIMENTO DE FILMES CELULÓSICOS NANOESTRUTURADOS A PARTIR DE POLPA KRAFT DE *Pinus sp.***", é de parecer favorável à APROVAÇÃO do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS.


Dr. Jorge Luiz Colodette
Universidade Federal de Viçosa
Primeiro examinador


Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Universidade Federal de Lavras - UFLA
Segundo examinador



Dr. Rilton Alves de Freitas
Universidade Federal do Paraná
Terceiro examinador


Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães
Embrapa/Florestas
Quarto examinador


Dr. Graciela Inês Bolzon de Muniz
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 09 de agosto de 2013.


Antonio Carlos Batista
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
Carlos Roberto Sanquetta
Vice-coordenador do curso

AGRADECIMENTOS

A Deus. *“Porque dEle e por Ele, e pra Ele são todas as coisas”*.

Aos meus pais e minha irmã por tudo que conquistei.

À professora Dra Graciela Ines Bolzon de Muniz, pela orientação, atenção, carinho, disponibilidade, paciência e pelas palavras positivas sempre incentivando e acreditando neste trabalho.

Ao meu co-orientador Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães pela oportunidade, orientação, aprendizado, motivação e confiança depositada.

Aos Professores Dr. Alan Sulato de Andrade, Dr. Irineu Mazzaro, Dra. Maria Rita Sierakowski, Dra. Silvana Nisgoski e Dr. Umberto Klock, pela disponibilidade e boa vontade sempre em ensinar e por cederem os equipamentos e laboratórios fundamentais no desenvolvimento desta pesquisa.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA Florestas

Ao laboratório de testes físicos do Sinpacel - Sindicato das Indústrias de Papel e Celulose do Paraná, ao laboratório de Celulose e Papel do SENAI em Telêmaco Borba, ao Centro de Microscopia Eletrônica e ao Laboratório de Difração de Raios-X da UFPR.

Aos amigos e colegas do laboratório do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal que torceram por mim e que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi produzir filmes celulósicos nanoestruturados a partir de nanofibrilas da polpa *Kraft* de *Pinus* sp. obtidas por meio de um processo de desfibrilação mecânica. Foi utilizada polpa *Kraft* deslignificada e não-deslignificada de *Pinus* sp. Foram avaliados seis diferentes números de passes da polpa pelo moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo: 0, 2, 5, 10, 20, 30 e 40, totalizando 14 tratamentos. Para visualização das estruturas e dimensões das nanofibrilas de celulose foi usada a microscopia eletrônica de transmissão. O índice de cristalinidade da celulose nos filmes foi obtido usando difração de Raios-X. Foi avaliada a influência do número de passes pelo moinho sobre as propriedades físicas dos filmes deslignificados e não-deslignificados. A técnica da espectroscopia NIR foi usada para a calibração do índice de cristalinidade e das propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento dos filmes celulósicos e nanocelulósicos. Os resultados mostram a possibilidade de obtenção de nanofibrilas de celulose a partir de polpa deslignificada e não-deslignificada. O aumento do número de passes da polpa pelo moinho desfibrilador resultou na diminuição no grau de cristalinidade da celulose nanofibrilada. Filmes nanoestruturados apresentaram propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento e densidade aparente com valores estatisticamente superiores aos tratamentos que não sofreram processo mecânico (L00 e T00) devido à estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas. As calibrações apresentadas demonstram que a espectroscopia NIR tem o potencial para predição do índice de cristalinidade e de propriedades de resistência de filmes celulósicos e nanocelulósicos.

Palavras-chave: nanofibrilas, filmes de celulose, *Pinus*, propriedades de resistência, NIRS.

ABSTRACT

The main objective of this research was to produce nanostructured cellulosic films from Kraft pulp nanofibers of *Pinus* sp. obtained by mechanical defibrillation process. Delignified and undelignified Kraft pulp *Pinus* sp. were used. Seven different passes pulp through the friction grinder Super Masscolloider Masuko Sangyo were investigated: 0, 2, 5, 10, 20, 30 and 40, totaling fourteen treatments. Transmission Electron Microscopy was used to visualize the structures and dimensions of the cellulose nanofibers. The cellulosic crystallinity index on the films was obtained using X-Ray diffraction. The influence of the number of passes through the mill on the delignified and non-delignified film physical properties was evaluated. NIR spectroscopy technique was used to calibration of the crystallinity index and tensile and bursting strength properties of cellulose and nanocellulose films. The results also show the possibility to obtain nanofibers of delignified and not delignified Kraft pulp. The increase of the number of passes of the pulp through the friction grinder reduces the crystallinity of cellulose nanofibrils. Higher values of apparent density and tensile and burst strength were found for nanostructured films, due to the more compact structure and lower porosity provided by greater contact surface of the nanofibrils. The nanostructured films presented properties of tensile and bursting resistance statistically superior to L00 and T00 treatments due to the more compact structure and lower porosity provided by greater contact surface of the nanofibrils. Calibrations presented show that NIR spectroscopy has the potential to predict crystallinity index and strength properties of cellulose and nanocellulose films.

Keywords: nanofibers, cellulose films, pine, strength properties, NIRS.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	32
TABELA 1.2 - VISCOSIDADE MÉDIA DAS POLPAS DESLIGNIFICADAS TRATADAS COM DIFERENTES PASSES NO MOINHO.....	43
TABELA 1.3 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE MÉDIO DA CELULOSE PARA OS TRATAMENTOS NÃO-DESLIGNIFICADOS.....	44
TABELA 1.4 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE MÉDIO DA CELULOSE PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS.....	45
TABELA 2.1 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS NÃO-DESLIGNIFICADOS.....	73
TABELA 2.2 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS.....	74
TABELA 2.3 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS NÃO-DESLIGNIFICADOS.....	79
TABELA 2.4 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS.....	79
TABELA 3.1 - CALIBRAÇÕES PLS PARA AS PROPRIEDADES DOS FILMES NANOCELULÓSICOS	110

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO	31
FIGURA 1.2 – PEDRA COM SULCOS	32
FIGURA 1.3 – SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA A) SUSPENSÃO PRODUZIDA APÓS CINCO PASSES; B) SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA COM ASPECTO DE GEL	33
FIGURA 1.4 – FILTRAGEM PARA PRODUÇÃO DOS FILMES NANOCELULÓSICOS	34
FIGURA 1.5 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO	35
FIGURA 1.6 – PORTA - AMOSTRA COM FILME NANOESTRUTURADO DE POLPA NÃO-DESLIGNIFICADA	37
FIGURA 1.7 – FILMES NANOCELULÓSICOS. A) PAPEL BRANCO E FILME COM GRAMATURA DE 30g/m ² ; B) FILME COM GRAMATURA DE 60g/m ²	38
FIGURA 1.8 – NANOFIBRILAS DE CELULOSE. A) AUMENTO DE 15000 VEZES; B) AUMENTO DE 30000 VEZES	39
FIGURA 1.9 – NANOFIBRILAS DE CELULOSE. A) AUMENTO DE 15000 VEZES; B) APROXIMAÇÃO DESTACANDO AS NANOFIBRILAS	40
FIGURA 1.10 – TRAQUEÓIDES DE PINUS DE POLPA <i>KRAFT</i> NÃO-DESLIGNIFICADA. A) AUMENTO DE 80 VEZES; B) AUMENTO DE 500 VEZES ..	40
FIGURA 1.11 – NANOFIBRILAS DE CELULOSE. A) AUMENTO DE 15000 VEZES; B) DESTAQUE PARA FIBRILAÇÃO EXTERNA	41
FIGURA 1.12 – VISCOSIDADE DA CELULOSE DE POLPA DESLIGNIFICADA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO	44
FIGURA 1.13 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA CELULOSE PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS	46
FIGURA 2.1 – ESQUEMA DA RETIRADA DE CORPOS-DE-PROVA NOS FILMES PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS	69
FIGURA 2.2 – ESPESSURA DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO	74

FIGURA 2.3 – DENSIDADE APARENTE DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO	76
FIGURA 2.4 – ABSORÇÃO DE ÁGUA (COBB TESTE) DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO.....	78
FIGURA 2.5 – ÍNDICE DE TRAÇÃO DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO	83
FIGURA 2.6 – ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO.....	83
FIGURA 3.1 – REPRESENTAÇÃO DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	97
FIGURA 3.2 – ESPECTROS NIR REFERENTES AOS TRATAMENTOS T00, T02, T05, T10, T20, T30 e T40.....	109
FIGURA 3.3 – CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS E MEDIDOS PARA O ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (3A), ÍNDICE DE TRAÇÃO (3B) E ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO (3C).....	111

LISTA DE SIGLAS

BC -	Celulose bacteriana
BRACELPA -	Associação Brasileira de Celulose e Papel
CED -	Cuproetilenodiamina
DLS -	Dispersão dinâmica da luz
DRX -	Difração de Raios-X
DSC -	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR -	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IA -	Índice de Arrebentamento
IC -	Índice de cristalinidade
IT -	Índice de Tração
MET -	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV -	Microscopia eletrônica de varredura
MFA -	Microscopia de força atômica
MFC -	Celulose microfibrilada
MIR -	Infravermelho médio
MLR -	Regressão linear múltipla
NIR -	Infravermelho próximo
NIRS -	Espectroscopia no infravermelho próximo
PCA -	Análise por componentes principais
PCR -	Regressão por componentes principais
PLS -	Mínimos quadrados parciais
RMN -	Ressonância magnética nuclear
XPS -	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 ESTRUTURA DO TRABALHO	12
Capítulo 1	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 NANOTECNOLOGIA	18
2.2 USOS E APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA	20
2.3 CELULOSE MICROFIBRILADA (MFC)	23
2.4 OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE	24
2.5 CRISTALINIDADE	27
2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	28
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 MATERIAL	30
3.2 OBTENÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE	31
3.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE NANOFIBRILAS	34
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	35
3.5 VISCOSIDADE	36
3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 FILMES NANOCELULÓSICOS	38
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	39
4.3 VISCOSIDADE	42

4.4 CRISTALINIDADE.....	44
5 CONCLUSÕES	48
6 REFERÊNCIAS.....	49
Capítulo 2	59
RESUMO.....	60
ABSTRACT.....	61
1 INTRODUÇÃO	62
2 REVISÃO DE LITERATURA	64
2.1 CELULOSE	64
2.2 APLICAÇÕES DA NANOCELULOSE NO SETOR DE CELULOSE E PAPEL....	66
3 MATERIAL E MÉTODOS	69
3.1 ENSAIOS FÍSICOS	70
3.2 ENSAIOS MECÂNICOS.....	71
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 ENSAIOS FÍSICOS	72
4.1.1 Umidade e Gramatura.....	72
4.1.2 Permeância ao ar (<i>Gurley</i>)	72
4.1.3 Espessura, Densidade Aparente e Cobb ₆₀	73
4.2 ENSAIOS MECÂNICOS.....	79
5 CONCLUSÕES	85
6 REFERÊNCIAS.....	87
Capítulo 3	92
RESUMO.....	93
ABSTRACT.....	94
1 INTRODUÇÃO	95
2 REVISÃO DE LITERATURA	97

2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)	97
2.1.1 Radiação na faixa do Infravermelho	97
2.1.2 Princípio da técnica NIRS.....	98
2.1.3 Vantagens da técnica	99
2.2 QUIMIOMETRIA.....	100
2.3 ANÁLISE MULTIVARIADA.....	101
2.4 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR NO SETOR FLORESTAL.....	103
3 MATERIAL E MÉTODOS	106
3.1 AMOSTRAS PARA AQUISIÇÃO ESPECTRAL	106
3.2 AQUISIÇÃO ESPECTRAL	106
3.3 CALIBRAÇÃO E SELEÇÃO DOS MODELOS	107
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
4.1 MODELOS DE CALIBRAÇÃO	109
4.2 ESPECTROS NIR	Erro! Indicador não definido.
5 CONCLUSÕES	114
6 REFERÊNCIAS.....	115
Capítulo 4	123

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, ciência que se utiliza da matéria em nível atômico e molecular para a construção de novos produtos, tem despertado a atenção de pesquisadores das mais diversas áreas no mundo devido ao seu enorme potencial ainda não totalmente explorado e a grande possibilidade de aplicações nos mais variados setores.

No estudo da nanotecnologia torna-se interessante pensar na relação atípica existente entre a área superficial e o volume total que estes materiais possuem. Uma vez que são constituídos por partículas de pequenas dimensões, pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm (QUA e HORNSBY, 2011), quanto menor for a partícula maior será a relação superfície/volume. Desta forma, têm-se mais átomos na superfície do que no interior do material o que proporcionará propriedades funcionais únicas ainda não completamente estudadas pela ciência.

O uso de nanoestruturas a partir de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, como fibras lignocelulósicas em substituição a fibras sintéticas, além dos benefícios ecológicos e ambientais, potencializa-se como produtos com excelentes propriedades mecânicas e vantagens econômicas (EICHHORN *et al.*, 2010).

Pesquisadores têm conseguido progressos significativos na conversão de materiais lignocelulósicos em novos produtos empregados na engenharia, como reforço de fibras, bioplásticos e até mesmo biocombustíveis (JANARDHNAN e SAIN, 2006; FU *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2012).

A celulose é o principal componente da madeira que combinada com a lignina e as hemiceluloses, criam uma matéria-prima única, de alta resistência e durabilidade, e, recentemente em foco como um recurso renovável.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal a obtenção e a caracterização de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa *Kraft* de *Pinus* sp., contribuindo para o desenvolvimento de novos produtos por meio de processos nano-tecnológicos e matérias-primas renováveis e sustentáveis.

2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho encontra-se dividido em quatro capítulos, sendo eles:

✓ **Capítulo 1: Produção e caracterização dos filmes celulósicos nanoestruturados**

Neste capítulo é descrito o método de obtenção de nanofibrilas de celulose de *Pinus* sp. por meio de um processo de desfibrilação mecânica e a produção de filmes celulósicos nanoestruturados a partir das nanofibrilas. O material foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de transmissão, determinação da viscosidade e do índice de cristalinidade.

✓ **Capítulo 2: Determinação das propriedades físico-mecânicas dos filmes celulósicos nanoestruturados**

No capítulo 2 as propriedades físicas (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção e permeância ao ar) e mecânicas (resistência à tração e ao arrebatamento) dos filmes nanocelulósicos foram determinadas. Os filmes foram avaliados quanto à influência do número de passes pelo moinho e realizada uma breve discussão sobre os melhores tratamentos.

✓ **Capítulo 3: Espectroscopia NIR para calibração de propriedades de filmes celulósicos nanoestruturados**

A espectroscopia no infravermelho próximo e a regressão dos mínimos quadrados parciais - PLS foram usadas na geração de modelos para calibração das propriedades de resistência à tração e ao arrebatamento e do índice de cristalinidade dos filmes nanocelulósicos.

✓ **Capítulo 4: Considerações Finais**

Neste capítulo são destacadas as principais conclusões obtidas na tese, as recomendações para pesquisas futuras e as contribuições esperadas com a realização deste trabalho.

Capítulo 1:

Produção e caracterização de filmes celulósicos nanoestruturados

RESUMO

O uso de nanoestruturas a partir de matérias-primas renováveis como fibras lignocelulósicas, traz além dos benefícios ecológicos e ambientais, produtos com excelentes propriedades mecânicas e vantagens econômicas. O objetivo principal deste capítulo foi produzir filmes celulósicos nanoestruturados a partir de nanofibrilas da polpa *Kraft* de *Pinus* sp. obtidas por meio de um processo de desfibrilação mecânica. Foi utilizada polpa *Kraft* deslignificada e não-deslignificada de *Pinus* sp. Foram avaliados seis diferentes números de passes da polpa pelo moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo*: 0, 2, 5, 10, 20, 30 e 40, totalizando 14 tratamentos. Para cada tratamento foram produzidas cinco amostras (filmes nanocelulósicos), totalizando 70 filmes com a gramatura desejada de 60 g/m². Para visualização das estruturas e dimensões das nanofibrilas de celulose foi usada a microscopia eletrônica de transmissão. A viscosidade das suspensões nanocelulósicas foi determinada para detectar a degradação da celulose resultante do processo de desfibrilação. O índice de cristalinidade da celulose nos filmes foi obtido usando difração de Raios-X. Os valores de cristalinidade e viscosidade obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de *Tukey* a 5% de probabilidade. Foi possível obter filmes nanocelulósicos a partir de nanofibrilas de *Pinus* sp. produzidas por meio do processo de desfibrilação mecânica. Os resultados também mostram a possibilidade de obtenção de nanofibrilas de celulose a partir de polpa deslignificada e não-deslignificada. O aumento do número de passes da polpa pelo moinho resultou na diminuição no grau de cristalinidade e na viscosidade da celulose nanofibrilada.

Palavras-chave: nanofibrilas, filmes de celulose, *Pinus*, moinho, cristalinidade.

ABSTRACT

The use of nanostructure from renewable raw materials such as lignocellulose fibers, in addition to ecological and environmental benefits, provides products with excellent mechanical properties and economic advantages. The main objective of this chapter was to produce nanostructured cellulosic films from *Kraft* pulp nanofibers of *Pinus sp.* obtained by mechanical defibrillation process. Delignified and undelignified *Kraft* pulp *Pinus sp.* were used. Seven different passes pulp through the friction grinder Super Masscolloider Masuko Sangyo were investigated: 0, 2, 5, 10, 20, 30 and 40, totaling fourteen treatments. For each treatment five samples (nanocellulose films) were produced, totaling seventy films of 60g/m². Transmission Electron Microscopy was used to visualize the structures and dimensions of the cellulose nanofibers. The viscosities of the nanocellulose solutions were determined to measure cellulose degradation from the defibrillation process. The cellulosic crystallinity index on the films was obtained using X-Ray diffraction. Crystallinity and viscosity values were submitted to analysis of variance (ANOVA) followed by *Tukey* test. A value of $p < 0.05$ was considered statistically significant. Nanocellulose films from nanofibers of *Pinus sp.* were produced by mechanical defibrillation. The results also show the possibility to obtain nanofibers of delignified and not delignified kraft pulp. The increase of the number of passes of the pulp through the friction grinder reduces the viscosity and crystallinity of cellulose nanofibrils.

Keywords: nanofibers, cellulose films, pine, grinder, crystallinity

1 INTRODUÇÃO

A busca crescente por tecnologias e produtos que proporcionem menor impacto ambiental tem motivado o interesse no estudo e aplicação de matérias-primas biodegradáveis e renováveis. Dentre esses materiais naturais a celulose destaca-se como um material renovável, biodegradável, de baixo custo, mostrando ainda excelentes propriedades físico-mecânicas.

Na nanotecnologia, o uso e obtenção de nanofibrilas de celulose e suas aplicações em materiais compósitos tem despertado a atenção de pesquisadores por apresentar-se como material com alta resistência e rigidez, aliado ao fato do baixo peso (SIRÓ e PLACKETT, 2010). Além das suas excelentes propriedades mecânicas, nanofibrilas de celulose têm mostrado outras interessantes propriedades para reforços em nanocompósitos.

Trabalhos realizados apontam a celulose bacteriana como um material com características desejáveis para reforços ópticos e produção de nanocompósitos transparentes (YANO *et al.*, 2005; NOGI e YANO, 2008). Contudo é importante ressaltar que o uso a nível industrial da celulose bacteriana exigiria o desenvolvimento da tecnologia de fermentação em grande escala e seria de elevado custo.

Neste contexto, este custo poderia ser reduzido obtendo-se nanofibras a partir de outros recursos. Entre a variedade de nanofibras naturais, as mais abundantes são as microfibrilas de celulose que compõem a parede celular vegetal.

A alta porcentagem de celulose na madeira, que em termos de massa é o componente mais importante da parede celular ocupando em torno de 45%, juntamente com o fato de ser um material renovável proporcionando menor impacto ao ambiente, incentivam a realização de pesquisas para obtenção de nanofibrilas a partir deste recurso inesgotável.

O objetivo principal deste capítulo foi produzir filmes celulósicos nanoestruturados a partir de nanofibrilas da madeira de *Pinus* sp. obtidas por processo de desfibrilação mecânica.

Os objetivos específicos foram:

- Obter nanofibrilas de celulose a partir de polpa deslignificada e não-deslignificada;
- Verificar a influência do número de passes no moinho sobre as características dos filmes nanoestruturados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 NANOTECNOLOGIA

O rápido desenvolvimento da tecnologia traz como assuntos recentes a nanotecnologia, que pode ser definida como um conjunto de tecnologias emergentes em que a estrutura da matéria, controlada em escala nanométrica, é usada para produzir novos materiais e dispositivos com utilidades e propriedades únicas (JANARDHNAN e SAIN, 2006; RAMSDEN, 2009).

A possibilidade de projetar e criar materiais com propriedades previamente determinadas pela manipulação direta de átomos e moléculas originou ao que se chama “Nanotecnologia”, engenharia na escala do nanômetro (bilionésimo do metro). A nanotecnologia vem gerando novos produtos e processos industriais e modificando os tradicionais. Toda a base material de produção deverá ser profundamente afetada por esta tecnologia.

O conceito de nanotecnologia foi introduzido pela primeira vez no ano de 1959, quando Richard Feynman propôs em sua apresentação intitulada *“There is plenty of room at the bottom”* a criação de componentes de máquinas em escalas moleculares. Contudo, o termo nanotecnologia referindo-se a manufatura de materiais em escala nanométrica, foi criado somente em 1974, pelo professor Norio Taniguchi da Universidade de Ciências de Tóquio. A partir da década de 80, com o desenvolvimento do Microscópio Eletrônico de Varredura por Tunelamento esta ciência registrou grandes avanços e resultados significativos (ZHANG e WEBSTER, 2009).

O uso de produtos baseados na tecnologia a nível nanométrico apresenta o mais vasto campo de aplicações como na área de cosméticos (MULLER *et al.*, 2002; MU e SPRANDO, 2010; RAJ *et al.*, 2012), médica (LIU e WEBSTER, 2007; SEIL e WEBSTER, 2008; TOROSEAN *et al.*; 2012), eletrônica (WANG, 2008; ZHANG *et al.*, 2012;), indústria têxtil (JOSHI *et al.*, 2008; AHMED e EI-SHISHTAWY, 2010; SAMAL *et al.*, 2010) química (WHITESIDES, 2005; KALIA *et al.*, 2009; YILMAZ e MÜLLER, 2009; aeroespacial (GLOBUS *et al.*, 1998; BAUR e SILVERMAN, 2007.;) farmacêutica (CHIELLINI *et al.*, 2008; PARDEIKE *et al.*, 2009; ELIZONDO *et al.*,

2012) e alimentícia (SIEGRIST *et al.*, 2007; SIEGRIST *et al.*, 2008). Observa-se que além do grande número de pesquisas a nanotecnologia já vem sendo empregada também na fabricação e comercialização de novos produtos.

O estudo da nanotecnologia com todos os resultados promissores que prenuncia, também apresenta desafios particulares, dentre os quais pode-se citar o manuseio da matéria em escala atômica (RAMSDEN, 2009).

Outros pontos também passíveis de discussão e já sugeridos por alguns autores são: o direito das propriedades intelectuais, a privacidade, uma vez que é possível o uso de sensores tão pequenos que se tornam imperceptíveis, as questões ambientais como o lançamento de nanopartículas no ambiente e a nanotoxidade (SCHEU *et al.*, 2006; FISCHER e CHAN, 2007)

Considerada uma ciência interdisciplinar, na nanotecnologia as separações entre a física quântica, molecular, química, ciência dos materiais e biotecnologia tornam-se menos importantes. Isso consiste na sobreposição de áreas da tecnologia, fato que dificulta a identificação, classificação e registro de patentes por diferentes áreas técnicas. O controle e a classificação de patentes são importantes para o acompanhamento do crescimento desta tecnologia em cada setor (SCHEU *et al.*, 2006)

Sob o ponto de vista econômico a nanotecnologia merece destaque já que apesar de ser um campo ainda pouco explorado pelo potencial que apresenta e com muitas incertezas, mostra-se de relevante prosperidade econômica, onde estão sendo feitos elevados investimentos e esperados maiores benefícios financeiros.

Nos últimos anos tanto os setores público quanto privado aumentaram exponencialmente seus investimentos em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia, crescendo também o número de patentes e quotas de mercado, com destaque para os EUA, Europa e Japão.

No Brasil, o quadro não é diferente, o governo vem investindo continuamente em pesquisas em nanotecnologia considerada atualmente uma área prioritária para a indústria brasileira, ministério da ciência e tecnologia e outras instituições. Contudo o crescimento tem sido menos significativo em relação aos países desenvolvidos, principalmente por menores financiamentos, deficiência de profissionais qualificados e a necessidade de aumentar a formação técnico-científica (CHAMAS, 2008; DELGADO, 2010).

2.2 USOS E APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA

Novos materiais nanoestruturados podem ser aplicados em vários produtos podendo citar embalagens para alimentos, artigos esportivos como tênis e bolas de boliche, filtros e membranas para purificação de água, produção de pneus de alto desempenho, em cosméticos, nos modernos tratamentos terapêuticos, em novos materiais para usos em eletrônica, aeronáutica, indústria de transporte, entre outros (DELGADO, 2010).

A nanotecnologia biomédica, bionanotecnologia, ou ainda, nanomedicina refere-se ao estudo de propriedades únicas dos nanomateriais para aplicações diversas na área da saúde. O desenvolvimento de novas tecnologias na nanomedicina já começa a mudar o histórico de diagnósticos, tratamentos e prevenções de doenças (MOGHIMI *et al.*, 2005).

Na medicina, a nanotecnologia pode ser aplicada no uso de nanodispositivos que podem destinar o medicamento com precisão somente em células que estejam comprometidas, reduzindo desta forma, os efeitos colaterais e tratando com eficiência em doses muito menores (WHITESIDES, 2005; EL NASCHIE, 2006).

Nanodispositivos multifuncionais também podem diagnosticar, tratar e monitorar doenças como o câncer e o mal de Alzheimer com maior rapidez, sensibilidade e especificidade (CHAN, 2006).

Outro campo também de forte interesse por comunidades de pesquisadores é a medicina regenerativa também conhecida como *tissue engineering*, ou engenharia de tecidos. Trata-se de estudos sobre a construção e aplicação de tecidos nanoestruturados em substituição aos convencionais com o objetivo de reparar tecidos doentes ou perdidos para manter e/ou melhorar a função dos mesmos (REVERCHON *et al.*, 2009; ZHANG e WEBSTER, 2009).

Os nanotubos de carbono, materiais que apresentam inúmeras aplicações em diferentes áreas, podem reduzir consideravelmente o tamanho dos eletrônicos, como chips e cartões de memória e proporcionar uma maior capacidade de armazenamento de dados. Para fabricação de televisores permitem telas de espessura fina com qualidade de imagem superior às tradicionais além de um menor consumo de energia.

Nanotubos apresentam uma grande área superficial acessível eletro e quimicamente, alta condutividade elétrica e propriedades mecânicas bastante interessantes para a aplicação como eletrodos em dispositivos usados em supercapacitores, por exemplo. Supercapacitores com eletrodos de nanotubos de carbono podem ser usados para aplicações que requerem consumos de energia muito mais elevados que baterias de armazenamento e capacidades muito maiores do que capacitores comuns (BAUGHMAN *et al.*, 2002).

A incorporação de nanotubos em compósitos plásticos pode fornecer materiais estruturados com relevante aumento de resistência e condutividade térmica (BAUGHMAN *et al.*, 2002)

Na área de materiais orgânicos e dispositivos eletrônicos a celulose bacteriana tem sido sugerida como candidata viável para reforços ópticos. Para tais aplicações é indispensável, entre outras características, um produto com baixa expansão térmica.

Com o intuito de diminuir a expansão térmica do plástico, alguns trabalhos têm proposto a fabricação de nanocompósitos transparentes feitos de plásticos reforçados com celulose bacteriana com cerca de 50 nm de largura de nanofibras.

Películas de celulose bacteriana (BC) consistem numa estrutura em camadas de nanofibras, que permitem a produção de compósitos opticamente transparentes, com um coeficiente de dilatação térmica muito baixo comparável à do silício cristalino. Além disso, as películas formadas com nanofibras de BC resultam em composições que podem ser facilmente dobráveis o que as potencializa como excelentes materiais de reforço (YANO *et al.*, 2005; NOGI e YANO, 2008).

A grande diferença entre as propriedades de um compósito e um nanocompósito, ambos produzidos com os mesmos tipos de materiais, pode ser explicada pela maior área superficial que os nanocompósitos possuem, possibilitando desta forma uma maior interação entre nanopartículas e a matriz onde estes estão inseridos (ASSIS *et al.*, 2012).

Na indústria de cosméticos, Mu e Sprando (2010) citam como vantagens no uso de nanopartículas em formulações a melhoria da estabilidade de vários ingredientes, o aumento da penetração de vitaminas e outros antioxidantes, a maior eficácia e tolerância de filtros solares e a possibilidade de tornar o produto

esteticamente mais agradável, uma vez que cremes podem apresentar certa transparência facilitando sua aplicação.

O uso de nanopartículas no setor têxtil, como revestimentos em superfícies de tecidos, podem fornecer excelentes propriedades capazes de definir diferentes e especiais aplicações para este material. Nano revestimentos proporcionam peças com uma elevada durabilidade, maior repelência a água e retardantes de chama. Tecidos produzidos com esta tecnologia apresentam maior capacidade de absorção de corantes mantendo a coloração em certas situações como exposição à luz solar ou o contato direto com água, no caso de trajes de banho.

Nanotecidos podem apresentar maiores resistências a vincos e bactérias, oferecem proteção contra os Raios-UV, e possuem grande facilidade para limpeza, tornando possível eliminar manchas com maior sucesso quando comparado a tecidos tradicionais (QIAN e HINESTROZA, 2004; AHMED e EI-SHISHTAWY, 2010; SAMAL *et al.*, 2010).

No setor alimentício a nanotecnologia apresenta a possibilidade de criação de novos produtos e embalagens para alimentos (VANDERMOERE *et al.*, 2011). A adição de nanopartículas em produtos possibilita a criação dos chamados alimentos funcionais que atuam positivamente produzindo efeitos benéficos à saúde, e colaborando na prevenção de doenças (SANGUANSRI e AUGUSTIN, 2006).

Além dos benefícios sobre a saúde já citados, destaca-se também como algumas das vantagens na produção e consumo destes alimentos, a melhoria no sabor dos mesmos e a maior durabilidade dos produtos.

A aplicação de nanopartículas em embalagens para alimentos como carnes e frutas possibilitam que as mesmas apresentem propriedades antibacterianas além de garantir uma maior vida útil do produto nas prateleiras.

Outra possibilidade de uso é a inserção de nanocápsulas, contendo óleo de peixe, em pães. As nanocápsulas, fontes de ômega-3, são projetadas para se romperem já no estômago evitando desta forma o sabor desagradável desse óleo e fornecendo os benefícios para a saúde (SIEGRIST *et al.*, 2007).

Contudo, autores ressaltam que é importante também avaliar os riscos associados ao uso da nanotecnologia em alimentos, uma vez que se trata de novos produtos com propriedades ainda não totalmente conhecidas, podendo gerar problemas ambientais, sociais e na saúde.

A incerteza sobre a contaminação dos alimentos por meio das nanopartículas presentes nas embalagens dos mesmos e os riscos ao ambiente durante o processo de eliminação são exemplos de preocupações existentes. A aceitação ou não de um novo produto no mercado está relacionada com a percepção pelos consumidores dos riscos ou benefícios trazidos (SIEGRIST *et al.*, 2007; SIEGRIST *et al.*, 2008).

2.3 CELULOSE MICROFIBRILADA (MFC)

O conceito de celulose microfibrilada (MFC) foi introduzido em 1983 por Turbak e outros pesquisadores da ITT Rayonier, no trabalho intitulado: “*Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential*”.

De acordo com os pesquisadores, MFC consiste num material obtido pela desintegração da celulose submetida a um processo mecânico de homogeneização, onde é degradada, promovendo a exposição e abertura das superfícies anteriormente situadas no interior das fibras, as fibrilas e as microfibrilas (TURBAK *et al.*, 1983 citados por ANDRESEN *et al.*, 2006; GARDNER *et al.*, 2008; KOLAKOVIC *et al.*, 2011; SYVERUD *et al.*, 2011). Este processo ocasiona um aumento da superfície externa, possibilitando uma maior área de contato e melhor ligação entre as microfibrilas, conferindo aumento das propriedades de resistência

Celulose a partir da madeira tem sido a principal fonte explorada para a produção de celulose microfibrilada (CARRASCO, 2011). A parede celular das células da madeira é composta por camadas formadas por agregados de microfibrilas combinadas com as hemiceluloses e a lignina (SJÖSTRÖM, 1993). A obtenção e separação de nanofibras a partir da parede celular necessitam então algum tipo de tratamento químico e/ou mecânico.

Fibras vegetais, em especial as de madeira, são importantes fontes de material de reforço para substituir as fibras convencionais em compósitos para aplicações estruturais e semi-estruturais. Trata-se de um material ecologicamente correto, de baixo custo, disponível na natureza e com elevadas propriedades mecânicas (HUBBE *et al.*, 2008; NAKAGAITO *et al.*, 2009).

Além de celulose microfibrilada outros nomes referentes também têm sido usados nesse setor de pesquisa, tais como: nanofibras, nanofibrilas, celulose nanofibrilada, microfibrilas e nanocelulose (MORÁN *et al.*, 2008; KONTTURI e VUORINEN, 2009.; KHAN *et al.*, 2010; PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2012).

Importante ressaltar que, contudo, o uso da terminologia “micro”, as microfibrilas que formam a parede celular apresentam dimensões nanométricas, cerca de dezenas de nanômetros de diâmetro (CARRASCO, 2011). Nanofibras podem ser consideradas como um termo tecnológico usado para descrever estruturas secundárias e artificiais, com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos de vários micrômetros (STELTE e SANADI, 2009; SYVERUD *et al.*, 2011).

Nanofibras de celulose apresentam propriedades únicas e seu uso tem encontrado um vasto campo de aplicações como reforços em compósitos, indústria de papel, fármacos e cosméticos, produtos para construção, componentes de alimentos e embalagens, indústria eletrônica e elétrica, setor têxtil e biomedicina (IOELOVICH *et al.*, 2008).

2.4 OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE

Desde Turbak, novos métodos para produção de nanofibras a partir de fibras de celulose têm sido propostos, podendo ser divididos em mecânicos, químicos, físicos e biológicos (FRONE *et al.*, 2011).

Algumas formas de obtenção, vários tipos de equipamentos e também combinações de tratamentos químicos e enzimáticos já foram experimentados para a produção de nanocelulose. Dentre estes, pode-se citar o *electrospinning* (eletrofiação), hidrólise ácida e enzimática, sonicação, refinação e ultrassom.

A fibrilação de fibras vegetais tem principalmente empregado tratamentos mecânicos, utilizando homogeneização, moagem, refinação e *cryocrushing* (ABE *et al.*, 2007). Todos estes métodos levam a uma produção de gel com elevado teor de água, que pode ainda ser transformado em pó por secagem por aspersão (KOLAKOVIC *et al.*, 2011).

A combinação de tratamentos químicos e mecânicos para obtenção de nanofibras foi realizada pela primeira vez por pesquisadores da Universidade de Toronto e tem sido então relatada com sucesso em vários trabalhos (IWAMOTO *et al.*, 2008; JONOOBI *et al.*, 2009; OKAHISA *et al.*, 2009; SAITO *et al.*, 2009).

O processo de homogeneização, descrito por Turbak, consiste em passes da suspensão de fibras num refinador de disco e, posteriormente na introdução do material num homogeneizador de alta pressão onde o mesmo é submetido a grande queda de pressão, com forças de cisalhamento e impacto capazes de causar a desfibrilação das fibras da celulose (NAKAGAITO *et al.*, 2009).

Este método produz um material heterogêneo podendo ser formado por fibrilas, microfibrilas, fragmentos de fibras e fibras inteiras. A porcentagem destes componentes varia de acordo com o pré-tratamento dado ao material, o número de passes e a pressão aplicada (CARRASCO, 2011). A produção de materiais mais homogêneos pode exigir maiores custos relacionados a pré-tratamentos químicos e enzimáticos que facilitam o processo de fibrilação e reduzem a energia consumida durante a produção (SYVERUD *et al.*, 2011).

Em trabalhos recentes, pesquisadores têm conseguido o isolamento de nanofibrilas de celulose a partir de serragem de madeira e polpa celulósica por meio de processo mecânico de moagem ou desfibrilação, permitindo a obtenção de nanofibrilas com largura média de 15 nm e alguns micrômetros de comprimento (ABE *et al.*, 2007; ABE e YANO 2010; IFUKU *et al.*, 2010; VARTIAINEN *et al.*, 2011; PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2012; WANG *et al.*, 2013).

O equipamento consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles para que por meio do contato mecânico as fibras de celulose sejam desfibriladas por forças de cisalhamento geradas pelas pedras de desfibrilação.

Para avaliar indiretamente o grau de fibrilação, autores têm medido as transmitâncias regulares de luz de filmes e compósitos de nanofibras (ABE *et al.*, 2009; UETANI e YANO, 2011; WANG *et al.*, 2013). O aumento nas transparências dos materiais de MFC pode ser um indicativo do grau de fibrilação, uma vez que fibrilas apresentam potencial de espalhamento de luz baixa (CARRASCO, 2011). Desta forma um aumento na transmissão de luz indica aumento da transparência dos filmes nanoestruturados e um maior grau de fibrilação do material

No processo de desfibrilação mecânica ocorre uma diminuição significativa no tamanho das fibras e um consequente aumento da área específica das mesmas. Uma maior área específica permite uma maior ligação entre as nanofibrilas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando numa maior densidade e maior transparência. Conforme observado por Jonoobi *et al.* (2012), filmes nanocelulósicos mais densos apresentaram menor opacidade e maior transparência.

Alguns estudos foram realizados com objetivo de avaliar a influência da temperatura de secagem sobre a transparência de filmes nanoestruturados. Syverud *et al.* (2011) produziram películas com gramatura de 20 g/m² que foram secas em duas diferentes temperaturas: 23 e 30°C. Os filmes secos à temperatura de 30°C apresentaram menores transparências. Os autores explicaram que a maior temperatura causou a formação de bolhas responsáveis pelas regiões opacas.

Wang *et al.* (2013) compararam a transparência de filmes nanocelulósicos secos à temperatura ambiente com filmes secos à 180°C e concluíram que os últimos apresentaram menores transparências.

Nogi e Yano (2009) descobriram que uma maior transparência pode ser obtida impregnando filmes nanoestruturados de celulose com polímeros opticamente transparentes como policarbonato ou resina acrílica. Nogi *et al.* (2009) avaliaram a influência da rugosidade de filmes na transparência e concluíram que polindo-se as superfícies dos mesmos é possível obter maiores transparências.

A remoção de lignina da parede celular da madeira por processos de deslignificação é citada por autores como uma das etapas iniciais importantes para separação das fibras e obtenção de nanocelulose, facilitando a fibrilação e reduzindo a energia consumida no processo de desfibrilação mecânica (ABE *et al.*, 2007; IWAMOTO *et al.*, 2008; MORÁN *et al.* 2008). O tratamento de deslignificação com clorito de sódio (NaClO₂) foi usado em trabalhos para remoção da lignina, contudo pesquisadores concluíram que o uso deste método pode afetar a morfologia de nanofibrilas (YANO *et al.*, 2005; NOGI *et al.*, 2009; OKAHISA *et al.*, 2011).

Em relação às hemiceluloses, pesquisas realizadas indicam que é possível a obtenção de nanofibrilas a partir de polpa celulósica com a presença ou ausência destes polissacarídeos. De acordo com alguns trabalhos, a presença de hemiceluloses pode facilitar na obtenção de nanofibrilas durante o tratamento

mecânico da polpa e aumentam as propriedades físicas de nanocompósitos. No processo de secagem, a presença de hemiceluloses impede a formação de ligações de hidrogênio irreversíveis entre as microfibrilas impedindo seu contato direto (IWAMOTO *et al.*, 2008).

Autores enfatizam que para a obtenção de nanofibrilas de celulose a polpa celulósica ou serragem de madeira que será submetida ao processo não deve ter sido completamente seca (ABE *et al.*, 2009; JONOOBI *et al.*, 2012). A natureza hidrofílica da celulose provoca aglomeração irreversível durante a secagem. O processo de secagem gera fortes ligações de hidrogênio entre as fibras o que torna difícil a obtenção de nanofibrilas de celulose finas e uniformes. (ABE *et al.*, 2007)

As dimensões, morfologia e características das nanofibras obtidas em um processo dependem de alguns fatores como a fonte de celulose e o tipo de tratamento aplicado, conforme estudado por alguns autores (TONOLI *et al.*, 2012).

O elevado consumo de energia de refinação e a obtenção do material na forma de gel com grande porcentagem em água, podendo tornar mais difícil sua aplicabilidade e funcionalização, são apontadas por alguns autores como desvantagens do processo mecânico de desfibrilação (VARTIAINEN *et al.*, 2001; SPENCE *et al.*, 2011).

2.5 CRISTALINIDADE

A maioria dos materiais celulósicos é formado por regiões cristalinas e amorfas, em proporções variáveis, dependendo da origem e amostra do material. Entre estas duas regiões não existem fronteiras bem definidas, mas existem zonas de transição entre arranjos ordenados das cadeias de celulose (região cristalina) e arranjos com menos orientação ou desordenados (região amorfa) (SJÖSTRÖM, 1993).

O grau de cristalinidade da celulose refere-se à quantidade relativa de celulose na região cristalina (ordenada). Nesta região, a fibra apresenta maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (FENGEL e WEGENER, 1984).

A reatividade e o comportamento da celulose são influenciados diretamente pela sua estrutura química e física. As regiões amorfas e cristalinas da celulose

apresentam comportamento diferenciado em relação à acessibilidade de produtos químicos sendo responsáveis por reações não uniformes. A maioria dos reagentes penetra somente nas regiões amorfas e sobre a superfície das regiões cristalinas, mantendo as regiões intracristalinas não afetadas. Quando os domínios de celulose amorfa são degradados quimicamente existe um aumento do grau relativo de cristalinidade. Além disto, a estrutura física também influencia na solubilidade da celulose uma vez que a celulose torna-se insolúvel na água, apesar da sua polaridade nesse meio, devido ao número limitado de grupos hidroxilas disponíveis para interagir com a água (PHILIPP e ALMEIDA, 1988).

As interações entre as moléculas de celulose têm influência significativa na resistência mecânica dos materiais de celulose tornando-se fundamental entender a estrutura molecular da celulose para compreender seu comportamento (HINTERSTOISSER e SALMEN, 1999).

O conceito de macromoléculas e de cadeias de moléculas pode ser melhor explicado com descoberta dos raios-X e seu uso em pesquisas no campo estrutural da matéria. Além disso, a determinação da configuração dos monômeros, a maneira como estão ligados entre si, o peso molecular e a forma da cadeia celulósica por técnicas como dispersão de luz, dispersão de raios-X de baixo ângulo, ultracentrifugação, espectroscopia no infravermelho, viscosidade, entre outras, permitiram obter mais informações sobre a estrutura da celulose (ZUGENMAIER, 2008).

2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização de nanomateriais pode ser feita a partir de técnicas que abrangem diferentes áreas de pesquisa, dentre as quais pode-se citar a microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), dispersão dinâmica da luz (DLS), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), difração de raios-X (DRX), e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (MU e SPRANDO, 2010).

A determinação do grau de cristalinidade da celulose tem sido realizada por alguns métodos destacando entre eles a difração de raios-X ou elétrons (GÜMÜSKAYA e USTA, 2006; CIOLACU e POPA, 2007), a espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (OH *et al.*, 2005; GÜMÜSKAYA e USTA, 2006), ressonância magnética nuclear (RMN), e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (CIOLACU *et al.*, 2011). Dentre destes métodos a difração de raios-X tem sido a mais aceita, oferecendo resultados mais diretos, no entanto, com interpretações ainda em discussão (OH *et al.*, 2005).

O uso dos raios-X para determinação da estrutura da celulose foi de grande importância para a ciência dos polímeros e para o conceito de moléculas de longas cadeias (ZUGENMAIER, 2008).

Os valores da cristalinidade podem variar dependendo da amostra e do método de determinação da mesma. A cristalinidade nativa da celulose, por exemplo, varia entre 50 a 70% quando obtida por métodos de difração de raios-X, infravermelho e densidade e por métodos como hidrólise ácida e reações químicas atinge valores maiores que 85% podendo chegar a 95% (PHILIPP e ALMEIDA, 1988).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Neste estudo foi utilizada polpa *Kraft* não branqueada obtida da madeira de *Pinus* sp. cedida por uma empresa de Papel e Celulose da região de Curitiba.

A polpa passou pelo processo mecânico de desintegração das fibras durante o tempo de cinco minutos com o objetivo de promover a individualização das mesmas, seguindo então para as etapas de lavagem para retirada do excesso do licor de cozimento e centrifugação. Após a centrifugação foi determinada a umidade da polpa por meio de pesagens de amostras em balança analítica de precisão. As amostras foram pesadas antes e após secagem completa em estufa à $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A umidade do material é necessária para a realização dos procedimentos de determinação do número Kappa e deslignificação.

O número Kappa (Norma TAPPI T236 om-85), usado para medir a quantidade de lignina residual na polpa, foi determinado antes e após a deslignificação. Os valores do número Kappa encontrados foram de 51,7 e 3,6 para antes e depois das etapas de deslignificação, respectivamente.

O processo de deslignificação ou branqueamento foi adaptado de Wise *et al.* (1946). Para cada 10 g de polpa foi usado 1,5 g de clorito de sódio (NaClO_2) a 80% e 10 gotas de ácido acético glacial em 160 ml de água destilada. O material foi mantido em banho Maria na temperatura de 80°C durante 1 hora. Foram realizadas três etapas de deslignificação, sendo que em cada intervalo a polpa foi lavada com água em abundância a fim de eliminar possíveis resíduos de NaClO_2 .

O branqueamento foi realizado em uma parte do material, sendo que a outra parte permaneceu com Kappa de 51,7 para avaliação da influência da lignina na obtenção de nanofibrilas e nas propriedades dos filmes nanocelulósicos. Os procedimentos descritos para preparo do material foram realizados nos laboratórios de Química da Madeira e Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná

3.2 OBTENÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE

No laboratório de Polpa e Papel as amostras de polpa celulósica foram dispersas em água destilada utilizando um liquidificador, durante o tempo de cinco minutos, para obtenção de uma suspensão de fibras homogeneizadas.

As polpas *Kraft* deslignificada e não-deslignificada, formando uma suspensão juntamente com água destilada na concentração 1% base massa seca (IWAMOTO *et al.*, 2008), seguiram para o processo mecânico de desfibrilação no moinho ou moinho mecânico *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.) (Figura 1.1).



FIGURA 1.1 - MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO

Foram avaliados seis diferentes números de passes pelo moinho: 2, 5, 10, 20, 30 e 40 passes para a polpa deslignificada e não-deslignificada, além dos tratamentos sem nenhum processo mecânico, totalizando 14 tratamentos conforme apresentado na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Tratamentos	Polpa Kraft	nº Kappa	nº de passes moinho
L00	Não-deslignificada	51,7	0
L02	Não-deslignificada	51,7	2
L05	Não-deslignificada	51,7	5
L10	Não-deslignificada	51,7	10
L20	Não-deslignificada	51,7	20
L30	Não-deslignificada	51,7	30
L40	Não-deslignificada	51,7	40
T00	Deslignificada	3,6	0
T02	Deslignificada	3,6	2
T05	Deslignificada	3,6	5
T10	Deslignificada	3,6	10
T20	Deslignificada	3,6	20
T30	Deslignificada	3,6	30
T40	Deslignificada	3,6	40

Onde: L = tratamentos não-deslignificados; T = tratamentos deslignificados; números após as letras L e T significam o número de passes pelo moinho

O moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* consiste em duas pedras de desfibrilação com um diâmetro de 150 mm, sendo a pedra inferior rotatória e a superior estacionária. A região periférica da pedra é bastante plana e a parte interior cônica apresentando sulcos (Figura 1.2).



FIGURA 1.2 – PEDRA COM SULCOS

O ajuste das pedras de desfibrilação por meio da distância entre elas permite o controle do tamanho das partículas produzidas. A aproximação das pedras foi feita com o equipamento desligado e sem a suspensão de fibras. Contudo é

importante ressaltar que quando o moinho for ligado, com as pedras próximas, que este esteja carregado de material. A presença da suspensão celulósica no moinho permite a “lubrificação” das pedras evitando desta forma o chamado “vazio de moagem” que pode causar o desgaste das mesmas podendo resultar numa futura contaminação do material.

A separação das microfibrilas da parede das fibras ocorre no moinho por meio de um processo mecânico de compressão e forças de cisalhamento geradas quando a polpa passa através da abertura entre as pedras. A distância entre os discos foi ajustada em cerca de 0,1 mm (NAKAGAITO e YANO, 2005; STELTE e SANADI, 2009).

Além da regulação das distâncias entre as mós, o moinho também permite o controle da frequência que pode ser de até 3000rpm. Nesta pesquisa adotou a frequência de 1500rpm conforme sugerido por outros autores (IWAMOTO *et al.*, 2008; IFUKU *et al.*, 2009; IFUKU *et al.*, 2010).

Após alguns passes pelo moinho a suspensão celulósica transforma-se numa suspensão estabilizada (Figura 1.3 A), adquirindo aspecto de gel conforme observado por Besbes *et al.* (2011), sendo chamada neste trabalho de suspensão coloidal nanocelulósica ou suspensão nanocelulósica (Figura 1.3 B)

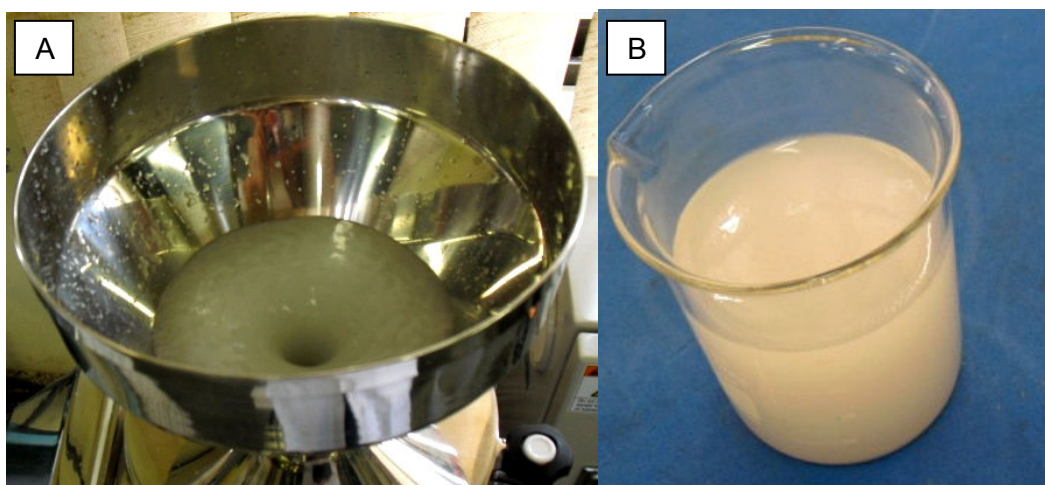


FIGURA 1.3 – SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA. A) SUSPENSÃO PRODUZIDA APÓS CINCO PASSES; B) SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA COM ASPECTO DE GEL

3.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE NANOFIBRILAS

Para produção dos filmes nanocelulósicos foi estabelecida uma gramatura desejada de 60 g/m^2 . Com base neste valor e com a umidade de cada suspensão nanocelulósica determinada, foram calculadas as massas necessárias para atingir esta mesma gramatura para todos os tratamentos, considerando a área de cada filme nanoestruturado igual a $0,0289 \text{ m}^2$. Para cada tratamento foram produzidas cinco repetições (filmes), totalizando 70 filmes.

Filmes nanocelulósicos foram produzidos por meio da deposição da suspensão nanocelulósica sobre o conjunto papel filtro sob uma tela de nylon para serem filtrados a vácuo (Figura 1.4).



FIGURA 1.4 – FILTRAGEM PARA PRODUÇÃO DOS FILMES NANOCELULÓSICOS

Após serem filtrados foram levados para pré-secagem na estufa à temperatura de 60°C durante 10 minutos e na sequência secos na máquina formadora de papel sob temperatura em torno de 70°C e pressão constante de 80 KPa durante um tempo variando de 20-30 minutos.

Os filmes nanoestruturados foram previamente acondicionados em sala climatizada com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ (Norma TAPPI T402–om-94) para posterior confecção dos corpos-de-prova e realização dos ensaios físicos (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção e permeância ao ar), mecânicos (resistência à tração e ao

arrebetamento), determinação do índice de cristalinidade, e aquisição dos espectros no infravermelho próximo (NIR).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para visualização das estruturas e dimensões das nanofibrilas de celulose foi usado o Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Jeol JEM 1200EXII *Electron Microscope* (600 mil X) (Figura 1.5) localizado no Centro de Microscopia Eletrônica, Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná. A microscopia eletrônica permite estudos mais localizados na escala nanométrica.



FIGURA 1.5 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO

As suspensões nanocelulósicas foram diluídas em água destilada e então realizada a substituição da água pelo álcool t-butilico (IWAMOTO *et al.*, 2007). A suspensão diluída no álcool foi gotejada na superfície da tela destinada à observação no microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente e secagem formando um filme

de nanocelulose. Foram observadas suspensões nanocelulósicas obtidas de polpa designificada e não-designificada.

3.5 VISCOSIDADE

Os ensaios para determinação das viscosidades da polpa e das suspensões nanocelulósicas foram realizados no laboratório de Celulose e Papel do SENAI localizado na cidade de Telêmaco Borba.

A viscosidade que permite avaliar o grau médio de polimerização das cadeias de celuloses e detectar a degradação da celulose resultante dos processos de polpação, designificação e desfibrilação mecânica, foi determinada em solução de cuproetilenodiamina (CED) por meio de um viscosímetro capilar de acordo com a Norma TAPPI T 230 om-94.

Para avaliar o efeito do número de passes no moinho sobre a viscosidade da celulose foram submetidas ao ensaio duas amostras de cada tratamento designificado (T00, T02, T05, T10, T20, T30 e T40) totalizando 14 amostras. A viscosidade intrínseca da polpa celulósica não-designificada e que não sofreu processo mecânico de desfibrilação (L00) também foi determinada para avaliar o efeito do processo de branqueamento com NaClO_2 sobre o grau de polimerização das cadeias de celulose. O teste de Bartlett foi usado para testar a homogeneidade de variâncias. Foi realizada análise de variância com médias comparadas pelo teste de *Tukey* a 5% de probabilidade para as suspensões designificadas.

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para determinação da estrutura cristalina da celulose nos filmes foi usado o difratômetro de Raios-X da Shimadzu modelo XRD-7000 juntamente com software *XRD-6100/7000 v 5.0.*, localizado no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

As amostras dos filmes foram colocadas no porta-amostra conforme Figura 1.6. A velocidade de varredura adotada foi de 1°/min variando de 3 a 45 °, utilizando radiação de Cu-K α com comprimento de onda de 0,15418 nm e voltagem de 40 kV com corrente de 20 mA.



FIGURA 1.6 – PORTA - AMOSTRA COM FILME NANOESTRUTURADO DE POLPA NÃO-DESLIGNIFICADA

O método adotado para determinação dos índices de cristalinidade foi o sugerido por Segal *et al.*, (1959), sendo que para cada tratamento foram realizadas duas repetições, totalizando 28 valores de índice de cristalinidade. De acordo com este método o percentual de celulose cristalina é determinado pela diferença da intensidade entre o pico de maior intensidade (pico cristalino) e o pico de menor intensidade (porção amorfa). Utilizando-se o software *Origin Pro 8.5* os dados tiveram um tratamento de alisamento por transformada de Fourier com 15% de corte nos pontos para obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo.

O teste de *Bartlett* foi usado para testar a homogeneidade de variâncias. Os valores de cristalinidade obtidos foram submetidos à análise de variância com médias comparadas pelo teste de *Tukey* a 5% de probabilidade. Com intuito de avaliar o efeito do número de passes no moinho sobre a cristalinidade da celulose, as análises de variância foram realizadas separadamente em dois grupos: filmes deslignificados e não-deslignificados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FILMES NANOCELULÓSICOS

A Figura 1.7A apresenta um papel branco comum ao lado de um filme nanocelulósico com gramatura próxima de 30g/m^2 . Na Figura 1.7B observa-se um filme nanocelulósico, usado neste trabalho, produzido nas mesmas condições que o primeiro, mas com gramatura aproximada de 60g/m^2 . É possível notar que ambos os filmes apresentam certa transparência, sendo maior no filme com menor gramatura e espessura.

Conforme observado por outros autores, filmes e compósitos de nanofibrilas de celulose podem apresentar-se transparentes (ABE *et al.*, 2009; UETANI e YANO, 2011; WANG *et al.*, 2013).

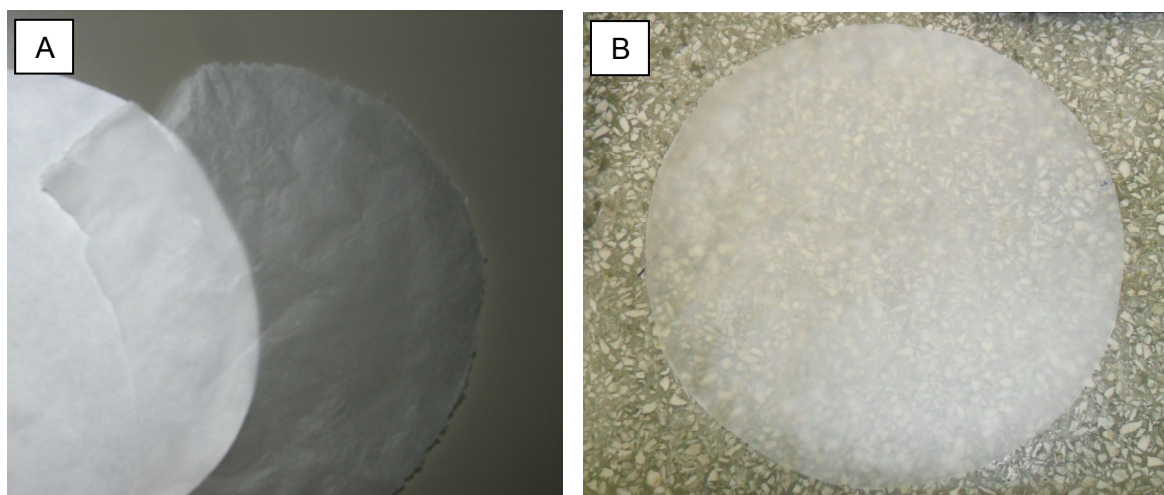


FIGURA 1.7 – FILMES NANOCELULÓSICOS. A) PAPEL BRANCO E FILME COM GRAMATURA DE 30g/m^2 ; B) FILME COM GRAMATURA DE 60g/m^2

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As Figuras 1.8 e 1.9 apresentam imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, referentes às nanofibrilas de celulose.

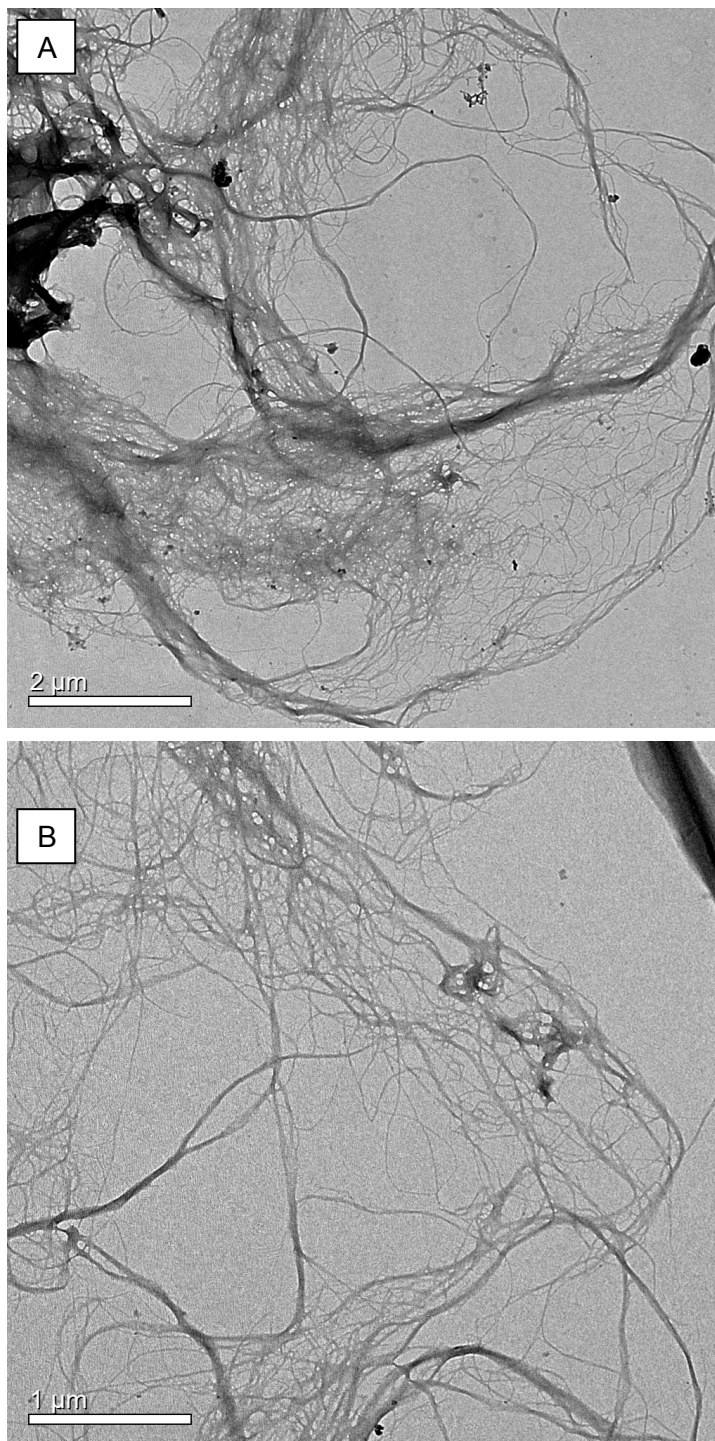


FIGURA 1.8 – NANOFIBRILAS DE CELULOSE. A) AUMENTO DE 15000 VEZES; B) AUMENTO DE 30000 VEZES

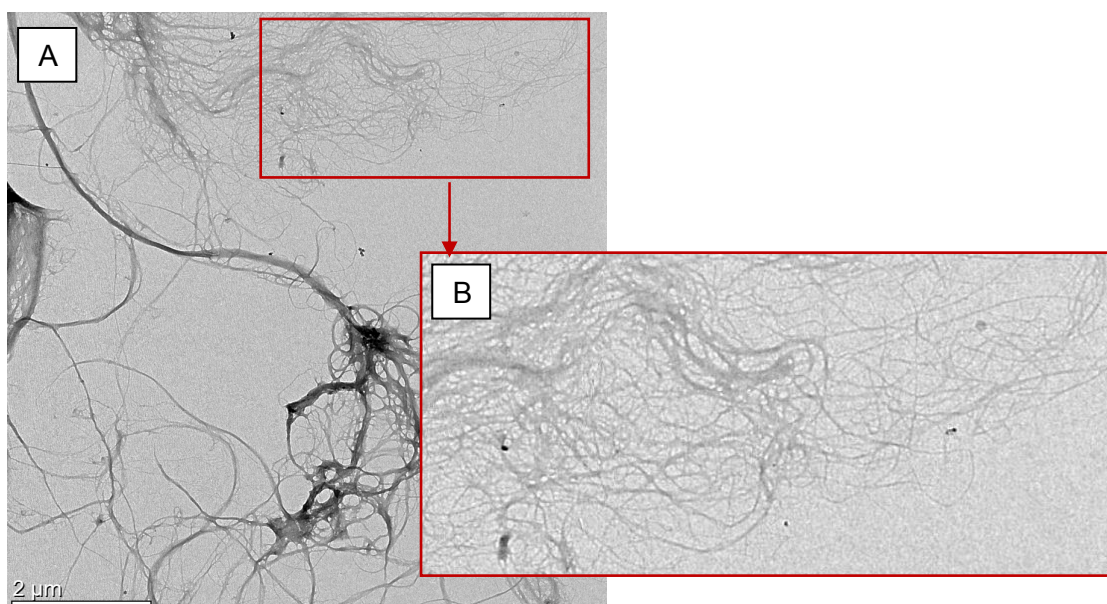


FIGURA 1.9 – NANOFIBRILAS DE CELULOSE. A) AUMENTO DE 15000 VEZES; B) APROXIMAÇÃO DESTACANDO AS NANOFIBRILAS

O processo de desfibrilação mecânica resultou na fibrilação da parede celular das fibras (traqueóides) produzindo nanofibrilas, como é possível perceber nas Figuras 1.8 e 1.9 pelo diâmetro das mesmas. Como já citado por alguns autores, nanoestruturas são elementos que apresentam pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm (STELTE e SANADI, 2009; QUA e HORNSBY, 2011).

A Figura 1.10 A e B apresenta imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) referente aos traqueóides de Pinus que não sofreram processo mecânico, sendo possível notar as dimensões iniciais destas células.

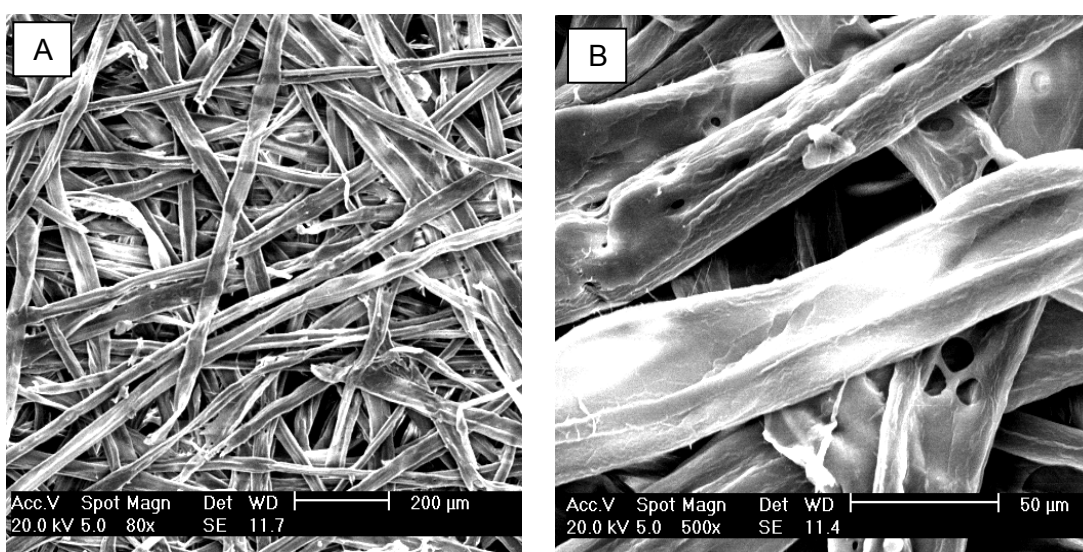


FIGURA 1.10 – TRAQUEÓIDES DE PINUS DE POLPA *KRAFT* NÃO-DESLIGNIFICADA. A) AUMENTO DE 80 VEZES; B) AUMENTO DE 500 VEZES

Nota-se que ocorreu uma diminuição considerável, na largura das paredes dos traqueóides antes e após o processo de desfibrilação. A largura das fibras diminuiu de dezenas de micrômetros para dezenas de nanômetros.

O diâmetro dos traqueóides para madeira de *Pinus* de diferentes espécies é em média de 40 μ m. Tomazello Filho (1987) estudando as dimensões dos traqueóides de *Pinus oocarpa* com 11 anos de idade obteve comprimento médio de 3,9 mm e diâmetro médio de 48 μ m. Os valores encontrados por Nisgoski (2005) para *Pinus taeda* de diferentes idades também são bem próximos aos anteriores, com largura dos traqueóides de 39,3 e 40,4 μ m para árvores de 10 e 17 anos, respectivamente.

Abe *et al.* (2007) trabalhando com *Pinus radiata* e utilizando o tratamento de desfibrilação mecânica a partir de amostras de madeira não seca e após a remoção de lignina e hemiceluloses obteve nanofibrilas de celulose, com uma largura de cerca de 15 nm.

Na Figura 1.11B é possível notar o processo de fibrilação na superfície exterior das fibras de celulose. Hamad (1997) explica que a delaminação inicia nas camadas mais externas da parede celular começando então pela parede primária e na seqüência ocorre a exposição das camadas da parede secundária: camada S1, S2 e por último a S3.

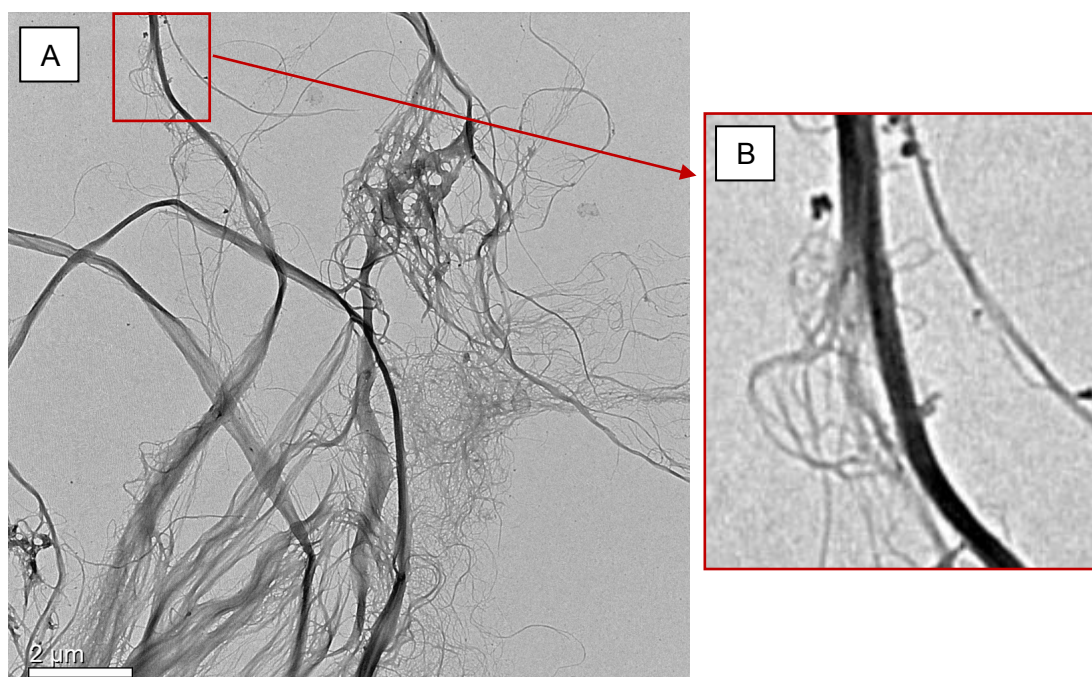


FIGURA 1.11 – NANOFIBRILAS DE CELULOSE. A) AUMENTO DE 15000 VEZES; B) DESTAQUE PARA FIBRILAÇÃO EXTERNA

Stelte e Sanadi (2009) comparando por imagens de microscopia eletrônica de varredura uma madeira de conífera (*softwood*) com uma madeira de folhosa (*hardwood*) observaram que os traqueóides das coníferas perdem a sua estrutura quase completamente após 25 passes pelo moinho, enquanto que as fibras da madeira de folhosa, na sua maioria, permanecem intactas após 75 passes. Os autores concluíram que o processo de obtenção de nanofibrilas a partir do moinho apresenta uma menor resistência para as madeiras de fibra longa com menores densidades, além de ser mais rápido e eficiente quando comparado a madeiras de fibra curta.

Okahisa *et al.* (2011) estudaram o efeito da remoção da lignina sobre as características das nanofibrilas obtidas pelo processo de desfibrilação a partir de fibras de bambu. Os autores trabalharam com três tratamentos: o primeiro foi preparado com remoção de lignina e hemiceluloses, o segundo com remoção apenas das hemiceluloses e o terceiro tratamento com remoção das hemiceluloses e do amido. Concluíram que o clorito de sódio (NaClO_2), usado no tratamento para oxidação da lignina, afetou a morfologia de nanofibrilas, e que as fibras do tratamento contendo lignina também foram nanofibriladas.

Este resultado oferece uma nova visão sobre a produção de nanofibrilas de celulose a partir de materiais lignocelulósicos, pois mostra a possibilidade de obtenção de nanocelulose a partir de madeira ou polpa com lignina residual. Neste trabalho não foram encontradas diferenças morfológicas nas fibras e nanofibrilas para os tratamentos deslignificados e não-deslignificados, conforme também observado por Spence *et al.* (2010a).

4.3 VISCOSIDADE

A Tabela 1.2 apresenta os valores médios encontrados para a viscosidade da celulose na polpa e nas suspensões nanocelulósicas deslignificadas.

TABELA 1.2 - VISCOSIDADE MÉDIA DAS POLPAS DESLIGNIFICADAS TRATADAS COM DIFERENTES PASSES NO MOINHO

Tratamentos	Viscosidade média (mPa.s)
T00	20,13 (a)
T02	13,72 (b)
T05	10,66 (c)
T10	9,15 (cd)
T20	7,43 (d)
T30	7,48 (d)
T40	6,63 (d)
CV (%)	43,14%

Onde: T = tratamentos deslignificados; números após a letra T significam o número de passes pelo moinho; CV = coeficiente de variação; mPa.s = Milipascal segundo. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste *Tukey*, com um nível nominal de significância de 5%.

O valor médio da viscosidade da celulose encontrado para o tratamento que não sofreu o processo de deslignificação (Kappa = 51,7) e desfibrilação (L00) foi igual a 24,72 mPa.s. Quando comparada à polpa celulósica deslignificada (Kappa = 3,6) e que também não foi submetida processo de desfibrilação (T00) o valor da viscosidade diminuiu para 20,13 mPa.s. Os valores das viscosidades estão dentro do esperado para polpas *Kraft* de *Pinus* sp.

Maia e Colodette (2003) encontraram para polpas *Kraft* de *Pinus taeda* produzidas em laboratório, valores de viscosidade variando de 14,9 a 35,2 mPa.s para polpas celulósicas com número Kappa entre 18,7 a 37,2, respectivamente.

A redução da viscosidade acompanhada da redução do número Kappa de 51,7 para 3,6 indica que o processo de deslignificação com clorito de sódio também promoveu a degradação das cadeias de celulose. Processos de branqueamento alteram a química dos polímeros nas fibras da madeira.

Pela Tabela 1.2 nota-se que ocorreu uma queda acentuada da viscosidade das amostras pertencentes ao tratamento T00 (20,13 mPa.s) para as amostras do tratamento T02 (13,72 mPa.s).

A viscosidade das suspensões nanocelulósicas diminuiu em função do aumento do número de passes pelo moinho, sugerindo maior despolimerização dos carboidratos com o processo de desfibrilação. A perda de viscosidade foi significativa variando de 13,72 mPa.s para a suspensão nanocelulósica obtida com dois passes a 6,63 mPa.s para as nanofibrilas geradas a partir de 40 passes, conforme observado por outros autores no processo de obtenção de nanofibrilas pelo método de desfibrilação mecânica (ABE *et al.*, 2009; SYVERUD *et al.*, 2011).

A Figura 1.12 mostra a redução dos valores de viscosidade em função do aumento do número de passes pelo moinho.

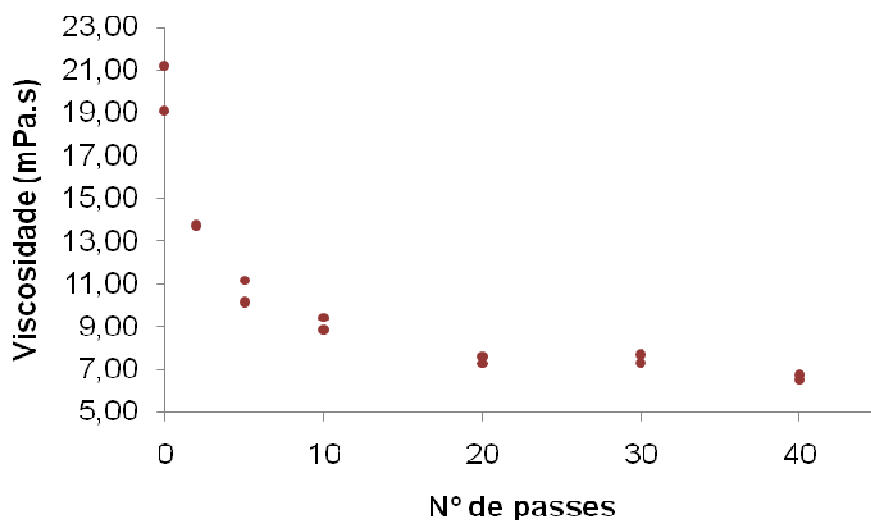


FIGURA 1.12 – VISCOSIDADE DA CELULOSE DE POLPA DESLIGNIFICADA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO

4.4 CRISTALINIDADE

Os índices de cristalinidade (IC) médios encontrados para cada tratamento estão apresentados nas Tabelas 1.3 e 1.4.

TABELA 1.3 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE MÉDIO DA CELULOSE PARA OS TRATAMENTOS NÃO-DESLIGNIFICADOS

Tratamentos	Índice de Cristalinidade médio (%)
L00	80,8 (a)
L02	72,2 (b)
L05	72,0 (b)
L10	73,7 (b)
L20	68,2 (c)
L30	67,0(c)
L40	68,7 (c)
CV (%)	6,28

Onde: L = tratamentos não-deslignificados; números após a letra L significam o número de passes pelo moinho; CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste *Tukey*, com um nível nominal de significância de 5%.

Os índices de cristalinidade para os tratamentos não-deslignificados variaram de 67,0 a 80,8%, sendo o menor valor para o tratamento com 30 passes e o maior referente à celulose que não sofreu processo mecânico. É possível separar as médias em três grupos distintos entre si estatisticamente, sendo o primeiro formado pelo tratamento inicial (L00), o segundo grupo formado pelos tratamentos com 2, 5 e 10 passes (L02, L05 e L10) e o terceiro constituído pelas médias dos filmes formados após 20, 30 e 40 passes (L20, L30 e L40).

TABELA 1.4 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE MÉDIO DA CELULOSE PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS

Tratamentos	Índice de Cristalinidade médio (%)
T00	81,8 (a)
T02	76,1 (b)
T05	74,2 (bc)
T10	73,5 (bc)
T20	73,1 (cd)
T30	67,3 (de)
T40	66,4 (e)
CV (%)	7,08

Onde: T = tratamentos deslignificados; números após a letra T significam o número de passes pelo moinho; CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste *Tukey*, com um nível nominal de significância de 5%.

Para os tratamentos deslignificados, a Tabela 1.4 aponta que o maior índice de cristalinidade obtido foi de 81,8%, obtido para o tratamento T00 e o menor IC igual a 66,4% correspondente ao tratamento T40. As Tabelas 1.3 e 1.4 mostram que os índices de cristalinidade da celulose nos filmes nanoestruturados diminuiram com o aumento do número de passes no moinho, indicando que a estrutura cristalina foi ligeiramente degradada pelo processo de desfibrilação.

Autores relatam que o tratamento de desfibrilação provoca nanofibrilação da celulose, mas ao mesmo tempo promove a degradação da celulose que pode ser percebida pela diminuição nos valores do grau de cristalinidade e polimerização, conforme o número de passes aumenta (IWAMOTO *et al.*, 2007; IWAMOTO *et al.*, 2008).

Iwamoto *et al.* (2007) estudaram o efeito do número de passes: 1, 3, 5, 9, 15 e 30 passes, sobre as características e propriedades das nanofibrilas. Em relação ao índice de cristalinidade concluíram que ocorreu uma diminuição com um maior número de passes.

Spence *et al.*, (2010b) produzindo filmes nanoestruturados de celulose por processos mecânicos de refinação e homogeneização, encontraram para madeiras de fibras longa índices de cristalinidade entre 53 e 59%, usando difração de Raios-X e o método proposto por Segal *et al.*, (1959).

Lengowski (2012) avaliou o índice de cristalinidade em nanofibrilas de celulose de *Eucalyptus* spp. obtidas por processo mecânico no moinho Masuko nas rotações de 1000 e 1500rpm, encontrando menores valores de cristalinidade para o material produzido com a frequência de 1000rpm.

A Figura 1.13 apresenta as intensidades dos picos cristalinos localizados entre os ângulos de $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ e do halo amorfo ($18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$) para a celulose correspondente aos tratamentos deslignificados: T00, T02, T05, T10, T20, T30 e T40.

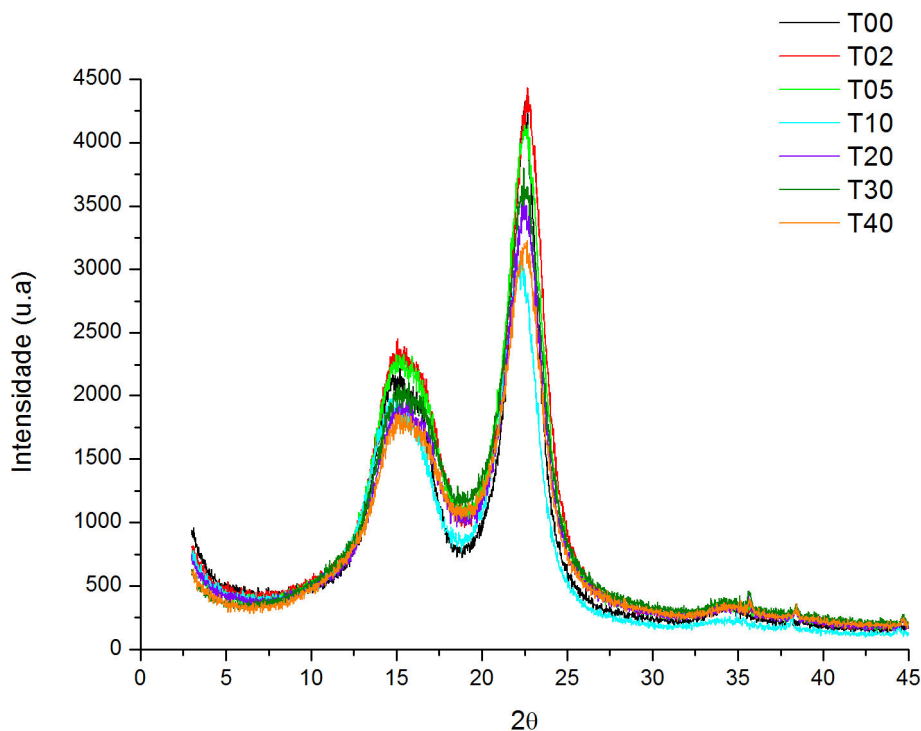


FIGURA 1.13 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA CELULOSE PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS

Em relação à presença da lignina, observa-se pelas Tabelas 1.3 e 1.4 que os índices de cristalinidade apresentaram de maneira geral maiores valores para os tratamentos onde ocorreu o processo de deslignificação. Os valores de IC para os tratamentos iniciais L00 e T00, foram de 80,8 e 81,8%, respectivamente, mostrando

que o processo de deslignificação pode ter atacado as regiões amorfas da celulose, aumentando a porcentagem de região cristalina neste filmes.

A natureza das regiões cristalinas de celulose faz com ela seja resistente ao ataque químico em processos como polpação e branqueamento, de modo que a maioria da lignina e hemiceluloses podem ser removidas durante estes processos. Somente ácidos muito fortes e bases podem penetrar e modificar a estrutura cristalina da celulose (WALKER, 2006).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- Foi possível obter filmes celulósicos nanoestruturados a partir de nanofibrilas de *Pinus* sp. produzidas por meio do processo mecânico utilizando o moinho *Masscolloider Masuko Sangyo*;
- Nanofibrilas de celulose podem ser obtidas a partir de polpa celulósica deslignificada e não-deslignificada;
- O processo de desfibrilação mecânica com o aumento do número de passes provoca a diminuição do grau de cristalinidade e da viscosidade da celulose nanofibrilada.

6 REFERÊNCIAS

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood, **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3276-3278, 2007.

ABE, K.; NAKATSUBO, F.; YAN, H. High-strength nanocomposite based on fibrillated chemi-thermomechanical pulp. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2434–2437, 2009.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**, v. 17, p. 271–277, 2010.

AHMED, N.S.E.; EI-SHISHTAWY, R.M. The use of new technologies in coloration of textile fibers. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1143–1153, 2010.

ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L.S.; TANEM, B.S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 13, p. 665 - 677, 2006.

ASSIS, L.M. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of food technology**, Campinas, v. 15, p. 99-109, 2012.

BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A.A.; HEER, W.A. Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications, **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.

BAUR, J.; SILVERMAN, E. Challenges and Opportunities in Multifunctional Nanocomposite Structures for Aerospace Applications, **MRS Bulletin**, v. 32, april, p. 328-334, 2007.

BESBES, I.; VILAR, M.R.; BOUFIA, S. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1198-1206, 2011.

CARRASCO, G.C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, v. 6, n. 1, 417, 2011.

CHAMAS, C.I. Nanotechnology intellectual property in Brazil: Preliminary research note. **World Patent Information**, v.30, p.146–149, 2008.

CHAN, W.C.W. Bionanotechnology Progress and Advances. **Biology of Blood and Marrow Transplantation**, v. 12, p. 87-91, 2006.

CHIELLINI F.; PIRAS, A.M.; ERRICO, C.; CHIELLINI, E. Micro/nanostructured polymeric systems for biomedical and pharmaceutical applications. **Nanomedicine**, v. 3, n. 3, p. 367–393, 2008.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V.I. Amorphous Cellulose – structure and characterization. **Cellulose Chemistry And Technology**, v. 45 (1-2) p.13-21, 2011.

CIOLACU, D.; POPA, V.I. The correlation between the reactivity and the supramolecular structure of allomorphs of cellulose. **Revue Roumaine de Chimie**, v.52(4), p.361–366, 2007.

DELGADO,G.C. Economics and governance of nanomaterials: potential and risks. **Technology in Society**, v.32, p.137-144, 2010.

EICHHORN, S.J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N.E.; CAPADONA, J.R.; ROWAN, S.J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; S. RENNECKAR; GINDL W.; VEIGEL S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A.N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A.S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L.A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, nº. 1, p. 1-33, 2010.

EL NASCHIE, M.S. Nanotechnology for the developing world. **Chaos, Solitons and Fractals**, v. 30, p.769–773, 2006.

ELIZONDO, E.; VECIANA, J.; VENTOSA, N. Nanostructuring molecular materials as particles and vesicles for drug delivery, using compressed and supercritical fluids. **Nanomedicine**, v. 7, n. 9, p. 1391–1408, 2012.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984. 612p.

FISCHER, H.C.; CHAN, W. CW. Nanotoxicity: the growing need for in vivo study, **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, p. 565–571, 2007.

FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, v. 73, p. 133-152, 2011.

FU, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; YANG, G. Bacterial Cellulose for Skin Repair Materials. **Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges**, Fazel-Rezai, R., Ed InTech, p.249–274, 2011.

GARDNER, D.J.; OPORTO, G.S.; MILLS, R.; SAMIR, M.A.S.A. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, p. 545–567, 2008

GLOBUS, A.; BAILEY, D.; HAN, J.; JAFFE, R.; LEVIT, C.; MERKLE, R.; SRIVASTAVA, D. NASA applications of molecular nanotechnology, **The Journal of the British Interplanetary Society**, v. 51, p. 145-152, 1998.

GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M. Dependence of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time. **Carbohydrate Polymers**, v.65, p.461–468, 2006.

HAMAD, W.Y. Some microrheological aspects of woodpulp fibres subjected to fatigue loading, **Cellulose** v. 4, p. 51–56, 1997.

HINTERSTOISSER, B.; SALMEN, L. Two-dimensional Stepp-scan FTIR: A tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of cellulose I. **Cellulose**, v. 6, p. 251–263, 1999.

HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J.; LUCIA, L.A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a Review. **Bioresources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

IFUKU, S.; NOGI, M.; ABE, K.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; YANO, H. Preparation of Chitin Nanofibers with a Uniform Width as α -Chitin from Crab Shells. **Biomacromolecules**, v.10, p.1584–1588, 2009.

IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; YANO, H. Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 134–139, 2010.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. "Nanostructured cellulose: Review," **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, Uji, v.9, p.1022–1026, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, p. 461–466, 2007.

JANARDHNNAN, S.; SAIN, M.M. Isolation of cellulose microfibrils – an enzymatic approach. **Bioresources**, v. 1, n^o.: 2, p. 176-188, 2006.

JONOOBI, M.; HARUN, J.;SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAND, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers, **BioResources**, v. 4(2), p. 626-639, 2009.

JONOOBI, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 232– 238, 2012.

JOSHI, M.; BHATTACHARYYA, A.; ALI, S.W. Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 33, p. 304-317, 2008.

KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites - A Review, **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 7, p. 1253-1272, 2009.

KHAN, R.A.; SALMIERI,S.; DUSSAULT, D.; URIBE-CALDERON, J.; KAMAL, M.R.; SAFRANY, A.; LACROIX, M. Production and Properties of Nanocellulose-Reinforced Methylcellulose-Based Biodegradable Films. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 8, p. 7878–7885, 2010.

KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.

KONTTURI, E.; VUORINEN, T. Indirect evidence of supramolecular changes within cellulose microfibrils of chemical pulp fibers upon drying. **Cellulose**, v. 16, p. 65–74, 2009.

LENGOWSKI, E.C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. 2012. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LIU, H.; WEBSTER, T.J. Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools. **Biomaterials**, v. 28, p. 354–369, 2007.

MAIA, E.P.; COLODETTE, J.L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 27, n. 2, p. 217-232, 2003.

MOGHIMI, S.M.; HUNTER, A.C.; MURRAY, J.C. Nanomedicine: current status and future prospects. **The FASEB Journal**, v. 19, p. 311-330, 2005.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.

MU, L.; SPRANDO, R.L. Application of Nanotechnology in Cosmetics. **Pharmaceutical Research**, v.27, p.1746–1749, 2010.

MULLER, R.H.; RADTKE, M.; WISSING, S.A. Solid lipid nanoparticles (SLN) and nanostructured lipid carriers (NLC) in cosmetic and dermatological preparations. **Advanced Drug Delivery Reviews** v. 54, p.131–155, 2002.

NAKAGAITO, A.N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A.S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L.A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45 (1), p. 1-33, 2010.

NAKAGAITO, A.N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1293–1297, 2009.

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A**, v. 80, p. 155–159, 2005.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NOGI, M.; IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Optically Transparent Nanofiber Paper. **Advanced Materials**, v. 20, p. 1–4, 2009.

NOGI, M.; YANO, H. Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials: A concept for a roll-to-roll processing. **Applied physics letters**, v. 94, p.1-4, 2009.

NOGI, M.; YANO, H. Transparent Nanocomposites Based on Cellulose Produced by Bacteria Offer Potential Innovation in the Electronics Device Industry, **Advanced Materials**, v. 20, p. 1849–1852, 2008.

OH, S.Y.; YOO, D.I.; SHINB, Y.; SEOC, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 417–428, 2005.

OKAHISA, Y.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A.N.; NAKATANI, T.; YANO, H. Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1342–1347, 2011.

OKAHISA, Y.; YOSHIDA, A.; MIYAGUCHI, S.; YANO, H. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1958–1961, 2009.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate Composites. **International Journal of Polymer Scienc**, v. 2012, n°. 249, p. 1-6, 2012.

PARDEIKE, J.; HOMMOSS, A.; MÜLLER, R.H. Lipid nanoparticles (SLN, NLC) in cosmetic and pharmaceutical dermal products. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 366, Issues 1–2, p.170–184, 2009.

PHILIPP, P.; ALMEIDA, M.L.O. d'. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. 964p.

QIAN, L.; HINESTROZA, J.P. Application of Nanotechnology for high performance textiles. **Journal of textile and apparel, technology and management**, v. 4, Issue 1, p. 1-7, 2004.

QUA, E.H.; HORNSBY, P.R. Preparation and characterization of nanocellulose reinforced polyamide-6. **Plastics, Rubber and Composites**, v.40, n° 6/7, p.300-306, 2011.

RAJ, S.; JOSE, S.; SUMOD, U.S.; SABITHA, M. Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, v. 4(3), p.186-193, 2012.

RAMSDEN, J. **Essentials of Nanotechnology**. Ventus Publishing ApS, 2009. 126p.

REVERCHON, E.; ADAMI R.; CARDEA S.; DELLA PORTA G. Supercritical fluids processing of polymers for pharmaceutical and medical applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47(3), p. 484–492, 2009.

SAITO, T.; HIROTA, M.; TAMURA, N.; KIMURA, S.; FUKUZUMI, H.; HEUX, L.; ISOGAI, A. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1992–1996, 2009.

SAMAL, S.S.; JEYARAMAN, P.; VISHWAKARMA, V. Sonochemical Coating of Ag-TiO₂ Nanoparticles on Textile Fabrics for Stain Repellency and Self-Cleaning- The Indian Scenario: A Review, **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 9, n. 6, p. 519-525, 2010.

SANGUANSRI, P.; AUGUSTIN, M.A. Nanoscale materials development e a food industry perspective. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 547-556, 2006.

SCHEU, M.; VEEFKIND, V.; VERBANDT, Y.; MOLINA GALAN, E.; ABSALOM, R. FÖRSTER, W. Mapping nanotechnology patents: The EPO approach. **World Patent Information**, v.28, p.204–211, 2006.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SEIL, J.T.; WEBSTER, T.J. Decreased astroglial cell adhesion and proliferation on zinc oxide nanoparticle polyurethane composites. **International Journal of Nanomedicine**, v.3(4), p. 523-531, 2008.

SHI, Z.; ZANG, S.; JIANG, F.; HUANG, L.; LU, D.; MAB, Y.; YANG, G. In situ nano-assembly of bacterial cellulose–polyaniline composites. **RSC Advances**, v. 2, p.1040–1046, 2012.

SIEGRIST, M.; COUSIN, M.E.; KASTENHOLZ, H.; WIEKD, A. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust, **Appetite**, v. 49, Issue 2, p. 459–466, 2007.

SIEGRIST, M.; STAMPFLI, N.; KASTENHOLZ, H.; KELLER, C. Perceived risks and perceived benefits of different nanotechnology foods and nanotechnology food packaging. **Appetite**, v. 51, p. 283–290, 2008.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. 2.ed. London: Academic, 1993. 293p.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v. 117, p. 835–848, 2010a.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5961–5968, 2010b.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v. 18, p. 1097–1111, 2011.

STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, p.11211–11219, 2009.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of Eucalyptus and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84 p. 1033–1038, 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T236 om–85. **Kappa number of pulp**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T230 om–94. **Viscosity of pulp: capillary viscometer method**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Atlanta, 1999.

TOMAZELLO FILHO, M. Análise da madeira de compressão em *Pinus oocarpa* estrutura anatômica e quantificação, **IPEF**, Piracicaba, n. 37, p. 61-68, 1987.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETAA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80– 88, 2012.

TOROSEAN, S.; FLYNN, B.; AXELSSON, J.; GUNN, J.; SAMKOE, K.S.; HASAN, T.; DOYLEY, M.M.; POGUE, B.W. Nanoparticle uptake in tumors is mediated by the interplay of vascular and collagen density with interstitial pressure. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v.9, Issue 2, p.151-158, 2012.

UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 348–353, 2011.

VANDERMOERE, F.; BLANCHEMANCHE, S.; BIEBERSTEIN, A.; MARETTE, S.; ROOSEN, J. The public understanding of nanotechnology in the food domain: The hidden role of views on science, technology, and nature, **Public Understanding of Science**, v. 20, nº. 2, p. 195–206, 2011.

VARTIAINEN, J.; PÖHLER, T.; SIROLA, K.; PYLKKÄNEN, L.; ALENIOUS, H.; HOKKINEN, J.; TAPPER, U.; LAHTINEN, P.; KAPANEN, A.; PUTKISTO, K.; HIEKKATAIPALE, P.; ERONEN, P.; RUOKOLAINEN, J.; LAUKKANEN, A. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 18, p. 775–786, 2011.

WALKER, J.C.F. **Primary Wood Processing: Principles and Practice**. 2.ed. New Zealand: Springer, 2006. 596p.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

WANG, Z.L. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology. **ACS Nano**, v.2, n^o.10, p.1987–1992, 2008.

WHITESIDES, G.M. Nanoscience, Nanotechnology and Chemistry. **Small Journal**, v. 1, n. 2, p. 172 –179, 2005.

WISE, L. E.; MURPHY, M.; D'ADDIECO, A.A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. **Paper Trade Journal**, v.122, p.35-43,1946.

YANO, H.; SUGIYAMA, J.; NAKAGAITO, A. N.; NOGI, M.; MATSUURA, T.; HIKITA, M.; HANDA, K. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 153-155, 2005.

YILMAZ, B.; MÜLLER, U. Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 888–895, 2009.

ZHANG, L.; WEBSTER, T.J. Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration. **Nano Today**, v. 4, p. 66-80, 2009.

ZHANG, Y.; YAN, X.; YANG, Y.; HUANG, Y.; LIAO, Q.; QI, J. Scanning probe study on the piezotronic effect in ZnO nanomaterials and nanodevices. **Advanced Materials**, v. 4; 24 (34), p. 4647-4655, 2012.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures**. Heidelberg, Germany: Springer, 2008. 285p.

Capítulo 2:

Determinação das propriedades físico-mecânicas dos filmes celulósicos nanoestruturados

RESUMO

As perspectivas de aumento da demanda global por produtos florestais desafiam o crescimento do setor de celulose e papel. Investimentos com pesquisas e a inserção da nanotecnologia na criação de novos produtos nanoestruturados aplicados ao segmento de papel, podem estimular o desenvolvimento do setor. O objetivo principal deste capítulo foi determinar as propriedades físicas e mecânicas de filmes celulósicos nanoestruturados. Os filmes previamente acondicionados em sala climatizada foram destinados a confecção dos corpos-de-prova e realização dos ensaios físicos (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção e permeância ao ar), mecânicos (resistência à tração e ao arrebentamento). Foi avaliada a influência do número de passes pelo moinho sobre as propriedades dos filmes deslignificados e não-deslignificados. A presença de nanofibrilas proporcionou uma redução na espessura dos filmes nanoestruturados e um aumento considerável nas densidades para os tratamentos não-deslignificados e deslignificados. A densidade aparente média apresentou-se cerca de três vezes maior nos filmes nanoestruturados quando comparados aos tratamentos que não sofreram processo mecânico (L00 e T00). Filmes nanoestruturados apresentaram propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento com valores estatisticamente superiores aos tratamentos L00 e T00. Para os tratamentos não-deslignificados, observou-se que valores máximos dos índices de tração e arrebentamento são atingidos até o tratamento L10. Em relação aos filmes deslignificados o tratamento com dois passes mostrou os maiores valores de índice de tração e arrebentamento. O aumento excessivo do número de passes pode provocar a degradação da celulose, ocasionando uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas em consequência da redução no grau de cristalinidade e polimerização da celulose. Maiores valores de densidade aparente e de resistência à tração e ao arrebentamento foram encontrados para os filmes nanoestruturados, devido à estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas.

Palavras-chave: filmes nanoestruturados, celulose, papel, densidade aparente, tração

ABSTRACT

The prospects for increased global demand for forest products are challenging the growth of pulp and paper sector. Research investments and the insertion of nanotechnology in creating new nanostructured products applied to paper segment can stimulate the sector development. The main objective of this chapter was to determine the physical and mechanical properties of cellulosic films nanostructured. The previously conditioned films were destined to manufacture of body-of-proof and achievement of physical tests (humidity, thickness, grammage, aparent density, absorption and air permeance) and mechanical (tensile and bursting strength). The influence of the number of passes through the mill on the delignified and non-delignified film properties was evaluated. The presence of nanofibrils provided a reduction on thickness of nanostructured films and a considerable increase on densities for the delignified and non-delignified treatments. The mean aparent density was about three times higher in nanostructured films compared to treatments that did not undergo mechanical process (T00 and L00). The nanostructured films presented properties of tensile and bursting resistance statistically superior to L00 and T00 treatments. For the non-delignified treatments it was observed that the maximum values of the tensile and bursting are achieved through treatment L10. Regarding to the delignified films, the treatment with two passes showed the highest values of tensile and bursting indexes. The excessive increase in the number of passes can cause degradation of cellulose nanofibrils, causing a significant reduction of the mechanical properties due to the reduction of cellulose polymerization degree and crystallinity. Higher values of aparent density and tensile and burst strength were found for nanostructured films, due to the more compact structure and lower porosity provided by greater contact surface of the nanofibrils.

Keywords: nanostructured films, cellulose, paper, aparent density, tensile

1 INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel no Brasil tem se destacado pelos crescentes números que vem apresentando. Nos últimos dez anos o setor brasileiro dobrou a produção de celulose atingindo um crescimento médio de 6,5% ao ano, chegando em 2011 a produzir 14 milhões de toneladas. Para o segmento de papel não foi diferente, a produção na última década também apresentou um aumento expressivo de 27%, atingindo 9,9 milhões de toneladas produzidas em 2011. Com esse crescimento, estima-se que o setor seja responsável pela geração de mais de 115 mil empregos diretos (BRACELPA, 2011).

Dentre os fatores apontados como responsáveis pelo constante e crescente consumo de papel, estão o desenvolvimento socioeconômico juntamente com o aumento de renda da população que possibilitaram um acréscimo na demanda de papéis por um novo grupo de consumidores.

No contexto de desenvolvimento sustentável o setor mostra-se em vantagem em relação à concorrência mundial, já que toda a produção de celulose e papel no país é obtida de florestas plantadas. Destaca-se ainda mundialmente por produzir e abastecer os mercados com expressivos volumes de papel de embalagem, papéis de imprimir e escrever e papel cartão (BRACELPA, 2011).

As perspectivas de aumento da demanda global por produtos florestais desafiam o crescimento do setor. Em relação ao segmento de papel, existe uma busca crescente na expansão do mercado brasileiro e também no ganho em competitividade internacional. Investimentos com pesquisas e a inserção de novas tecnologias e produtos merecem atenção uma vez que podem estimular o desenvolvimento do setor.

Neste cenário a nanotecnologia aplicada ao setor de celulose e papel pode possibilitar a obtenção de novos produtos nanoestruturados com excelentes propriedades de resistência a partir de materiais celulósicos.

A nanotecnologia é atualmente considerada uma das grandes áreas dentro dos setores em destaque da tecnologia que prenunciam grandes avanços à ciência e novas oportunidades nos mais diferenciados campos (CHAMAS, 2008; FRONE *et al.*, 2011). Nas indústrias de tecnologia de informação, médica e farmacêutica,

principalmente, ela já vem sendo estudada e explorada na aplicação de novos produtos e sofisticados procedimentos.

O produto obtido da polpa celulósica por meio de processos nanotecnológicos é a chamada celulose microfibrilada, que apresenta a capacidade de gerar fortes ligações de hidrogênio entre as microfibrilas da parede celular, produzindo um material com alta resistência. Estas propriedades fazem da nanocelulose um produto atraente para ser usado como aditivo em papel para melhoria das propriedades mecânicas como arrebatamento, rasgo e tração (GONZÁLEZ *et al.*, 2012)

A combinação favorável de elevadas propriedades de resistência juntamente com o fato de ser um material hidrofílico, biodegradável e renovável tornam nanofibrilas de celulose candidatas promissoras para uso comercial (SIRÓ e PLACKETT, 2010). Pesquisas sobre a aplicação da nanocelulose no setor de celulose e papel ainda são recentes e estão em fase inicial de exploração.

O objetivo principal deste capítulo foi determinar as propriedades físicas e mecânicas de filmes nanocelulósicos.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a influência do número de passes no moinho sobre as propriedades dos filmes não-deslignificados;
- Avaliar a influência do número de passes no moinho sobre as propriedades dos filmes deslignificados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CELULOSE

Nos últimos anos a celulose tem merecido destaque, não somente por ser um recurso abundante na natureza, mas principalmente por ser um material renovável e possuir propriedades desejáveis em variados usos. Por estes motivos têm alavancado pesquisas significativas em ciência dos polímeros e anunciado grande potencial para aplicações futuras nas mais diversas áreas.

A celulose, considerada o polissacarídeo mais abundante na natureza (ROWELL *et al.*, 2005), é sintetizada por organismos fotossintéticos como plantas, algas e algumas bactérias por meio da fixação de dióxido de carbono. Apresenta-se na forma de um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de unidades de β -D-anidroglicopirranose ligadas por meio de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4. As ligações β da celulose permitem a formação de moléculas de cadeias lineares, capazes de se orientarem em estruturas fibrosas e cristalinas de alta resistência (SJÖSTRÖM, 1993).

A celulose, lignina e hemiceluloses são os três polímeros com elevados graus de polimerização e pesos moleculares sendo também chamados de componentes fundamentais da madeira. O conjunto da celulose e das hemiceluloses compõe o conteúdo total de polissacarídeos contidos na madeira e é denominado holocelulose. Os demais componentes de baixos pesos moleculares e presentes em menores frações, designados não estruturais são os extrativos e as cinzas (ZOBEL e BUIJTENEN, 1989).

Microestruturalmente, na parede celular vegetal, cadeias de moléculas de celulose estão organizadas formando estruturas chamadas de microfibrilas, que formam as fibrilas que por sua vez se ordenam em camadas para formar as paredes celulares das fibras (ESAU, 1974). A análise da parede das fibras por Raios-X mostrou serem estas constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (menos ordenadas).

A parede celular vegetal é formada pela parede primária, parede secundária e em algumas células pela camada verrugosa. Na parede primária as microfibrilas

de celulose depositam-se sobre a lamela média de modo irregular conferindo grande elasticidade a esta camada. A parede secundária é formada pelas camadas S1, S2 e S3, que se diferenciam entre si pela orientação das microfibrilas. A camada sobre a parede primária, S1, possui espessura de aproximadamente 0,2 μm e suas microfibrilas formam um ângulo de 50° a 70° com o eixo longitudinal da fibra. A camada seguinte, a S2, tem grande importância já que é a mais espessa com 2 a 5 μm , representando de 70 a 75% do total da parede celular. O ângulo entre as microfibrilas e o eixo longitudinal da fibra nesta camada é de cerca de 20°. Na camada S3, semelhante à S1, as microfibrilas estão dispostas formando um ângulo de 60 ° a 90 ° em relação ao eixo longitudinal da fibra. A diferença entre a orientação das microfibrilas é responsável pela elasticidade e propriedades de resistência a tração e compressão que a célula possui (KOLLMANN e CÔTE, 1968; BURGER e RICHTER, 1991).

A organização estrutural da parede celular vegetal a níveis nanométricos é responsável por muitas das propriedades anatômicas, químicas, mecânicas e físicas da madeira.

Industrialmente a celulose e seus derivados têm sido aplicados em variados setores, na forma de emulsificantes, agentes dispersantes, celulose regenerada para utilização como fibras, aglutinantes e aditivos para argamassas, produtos químicos especiais para construção civil, alimentos e produtos farmacêuticos, entre outros.

No setor florestal a celulose destaca-se pela importância na fabricação de papel, sendo a madeira a principal fonte desta matéria-prima. Suas fibras têm elevada resistência e durabilidade, são insolúveis em água e higroscópicas. Mesmo no estado molhado, as fibras de celulose ainda apresentam resistência. A combinação destes fatores e a disponibilidade de madeira fazem com que a celulose obtida da madeira tenha valor único para de fabricação de papel (ZUGENMAIER, 2008).

2.2 APLICAÇÕES DA NANOCELULOSE NO SETOR DE CELULOSE E PAPEL

A aplicação de nanofibrilas de celulose, também chamada em alguns trabalhos de celulose microfibrilada ou ainda nanocelulose tem sido usada, como já relatado neste trabalho, em diversas áreas para diferentes fins. Contudo, pesquisas usando nanofibrilas de celulose para aplicação no setor de celulose e papel ainda são bastante recentes, mas apontam resultados interessantes que vêm despertando a atenção de empresas (IOELOVICH e FIGOVSKY *et al.*, 2010; HASSAN *et al.*, 2011; LUU *et al.*, 2011; GONZÁLEZ *et al.*, 2012).

As nanofibrilas de celulose são hidrofílicas apresentando grande capacidade para formar fortes ligações de hidrogênio interfibrilares produzindo desta forma um material com elevadas propriedades de resistência que pode ser usado em filmes nanocelulósicos para revestimentos, ou como reforço para aplicações em diversos produtos na indústria de papel (BIAO *et al.*, 2011). Devido à maior superfície específica desenvolvida, as nanofibrilas também são caracterizadas pelo aumento da acessibilidade, solubilidade e reatividade (IOELOVICH e LARINA 1999).

No processo de desfibrilação mecânica, quando ocorre a redução do diâmetro das fibras de micrômetros para nanômetros a área da superfície específica das nanofibrilas torna-se muito maior que a das fibras. De acordo com Jonoobi *et al.* (2012) esta redução pode influenciar significativamente nas propriedades ópticas, mecânicas e físicas dos papéis ou filmes de celulose.

Quando comparado ao papel convencional, o papel ou filme nanoestruturado, apresenta maior densidade, flexibilidade e melhores propriedades mecânicas. Podem ser opticamente transparentes, com baixo coeficiente de expansão térmica, baixa porosidade e apresentam excelentes propriedades de barreira ao oxigênio (NOGI e YANO, 2008; NOGI e YANO, 2009).

A nanotecnologia aplicada ao uso de embalagens em alimentos deve apresentar rápido crescimento nos próximos anos, com o aumento da demanda da vida útil dos produtos nas prateleiras e a melhoria das embalagens. Existe interesse crescente na indústria de alimentos em substituir embalagens formadas por polímeros à base de petróleo por materiais biodegradáveis, como papéis revestidos com nanofilmes de celulose (AULIN e STRÖM, 2013).

Filmes formados por celulose microfibrilada apresentam propriedades mecânicas consideradas satisfatórias para serem substitutos em aplicações para embalagens. Henriksson *et al.* (2008) relataram a formação de filmes nanoestruturados com elevada densidade, chegando a $1,20 \text{ g/cm}^3$. Tais folhas apresentaram excelente resistência mecânica com módulo de Young atingindo 14 GPa e resistência à tração de 214 MPa. Filmes com gramatura de 35 g/m^2 apresentaram índice de tração de 146 Nm/g, alongamento de 8,6% e módulo de elasticidade de 17,5 GPa (SYVERUD e STENIUS, 2009).

Filmes nanocelulósicos podem servir como materiais para embalagens mostrando-se também com boas propriedades de barreira contra oxigênio e a gordura, ao contrário dos plásticos sintéticos. Contudo a natureza hidrofílica dos filmes de polímeros naturais resulta em materiais higroscópicos, fato que reduz as propriedades de barreira dos mesmos a níveis elevados de umidade (AULIN *et al.*, 2010).

Com a finalidade de diminuir o comportamento hidrofílico de nanofibrilas de celulose têm sido propostas modificações químicas de superfície dos materiais ou o uso de revestimentos formados por múltiplas camadas de nanocelulose juntamente com resinas (SPENCE *et al.*, 2010a; CHUN *et al.*, 2012).

Resultados mostram que a permeabilidade ao vapor de água do papel diminui substancialmente com a aplicação superficial de resinas em camadas nanoestruturadas. Além das propriedades de barreira associadas à camada hidrofóbica, é possível obter ainda um papel com revestimento que apresenta transparência e aumento acentuado de determinadas propriedades de resistência (AULIN e STRÖM, 2013).

Spence *et al.* (2010a e b) avaliaram as características e propriedades de filmes nanoestruturados de celulose produzidos a partir de polpa celulósica não-branqueada e papel reciclado. Em relação à lignina, verificaram que a presença da mesma aumentou significativamente a dureza, índice de tração e o módulo de elasticidade dos filmes em comparação aos filmes deslignificados, podendo sua utilização reduzir os custos com produtos químicos destinados ao processo de branqueamento. Os autores concluíram que papel reciclado apresenta potencial para ser usado como material de partida para a produção de celulose microfibrilada

e de filmes nanoestruturados, já que apresentaram propriedades ópticas e físicas semelhantes aos dos filmes de fibras virgens.

Hassan *et al.* (2011) com o intuito de melhorar as propriedades do papel adicionaram em folhas nanofibrilas de celulose obtidas por processo enzimático. Neste trabalho, os autores verificaram que a adição de nanofibrilas não alterou a opacidade e diminuiu a porosidade das folhas. Em relação às propriedades mecânicas a resistência à tração nas condições úmida e seca foram significativamente maiores, contudo, as resistências ao arrebentamento e ao rasgo diminuíram com quantidades crescentes de nanofibrilas de celulose.

González *et al.* (2012) estudaram a viabilidade da incorporação de diferentes porcentagens de celulose microfibrilada ao papel para substituição do processo de refinação. Os autores encontraram os melhores resultados para as propriedades físicas e mecânicas dos papéis com a adição de 6 a 9% de nanofibrilas de celulose. No entanto ressaltam que a utilização desta quantidade de nanofibrilas dificulta a drenagem.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes, previamente acondicionados em sala climatizada com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ (Norma T402–om-93), foram destinados à confecção dos corpos-de-prova e realização dos ensaios físicos (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção e permeância ao ar), mecânicos (resistência à tração e ao arrebentamento), determinação do índice de cristalinidade e aquisição dos espectros no infravermelho próximo (NIR).

A Figura 2.1 apresenta o esquema de retirada dos corpos-de-prova nos filmes.

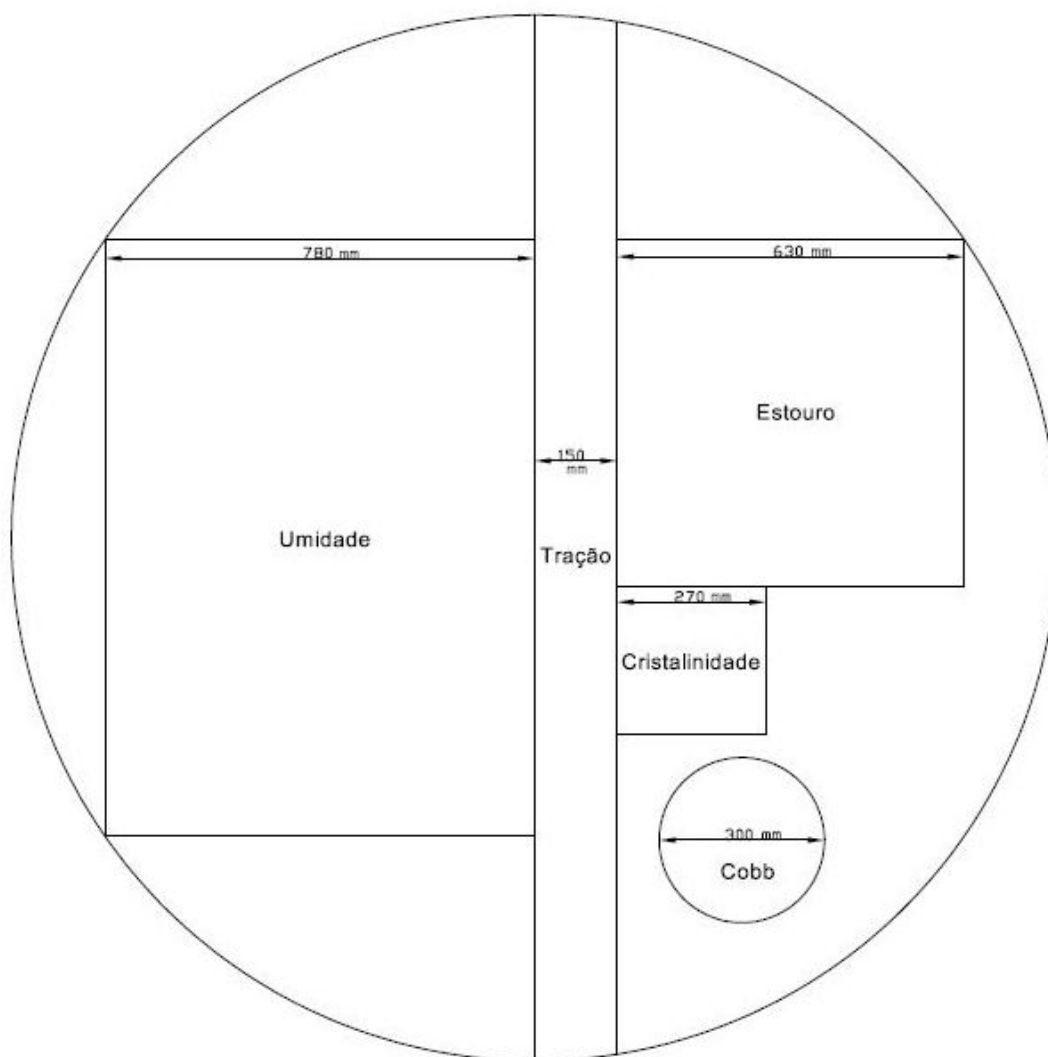


FIGURA 2.1 – ESQUEMA DA RETIRADA DE CORPOS-DE-PROVA NOS FILMES PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

3.1 ENSAIOS FÍSICOS

Os ensaios físicos foram realizados no laboratório Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná em ambiente controlado (temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$). Para realização de cada ensaio físico foram avaliados cinco corpos-de-prova por tratamento, totalizando 70 corpos-de-prova.

A determinação da umidade (Norma T412–om02) dos filmes foi realizada pelo método gravimétrico. Os corpos-de-prova foram primeiramente pesados em balança analítica em ambiente controlado e posteriormente foram secos em estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até atingir peso constante, para serem novamente pesados.

A espessura dos filmes, expressa em micrometros (μm), foi determinada por meio do equipamento eletrônico da Regmed, seguindo as recomendações da Norma T411–om97.

Para determinação da gramatura (Norma T410–om02), os filmes foram pesados em balança analítica e determinada a área dos mesmos. A gramatura expressa a relação da massa em gramas pela área em metro quadrado (g/m^2) de um papel ou filme.

A densidade aparente dos filmes, expressa em g/cm^3 , foi calculada pela relação entre a gramatura e a espessura do papel (Norma T220–om01).

A absorção de água pelo método Cobb (g/m^2), corresponde a massa de água absorvida por 1 metro quadrado do filme ou papel em um determinado intervalo de tempo, sendo neste estudo adotado o tempo de 60 segundos. O método foi adaptado da Norma T441–om98.

O ensaio de permeância a passagem do ar pelo método *Gurley*, mede a quantidade de tempo necessário para um determinado volume de ar passar através de uma amostra de filme e pode ser expresso em $\text{s}/100\text{cm}^3$ (Norma T460–om02).

3.2 ENSAIOS MECÂNICOS

No laboratório de testes físicos do Sinpacel - Sindicato das Indústrias de Papel e Celulose do Paraná foi realizado os ensaios de resistência à tração e ao arrebatamento dos filmes, em ambiente controlado.

Para o ensaio de resistência à tração foram usados 70 corpos-de-prova (cinco por tratamento) e 56 corpos-de-prova (quatro por tratamento) para o ensaio de resistência ao arrebatamento dos filmes.

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma NBR NM-ISO 1924-3:2006, utilizando-se um dinamômetro digital horizontal com distância entre as garras ajustada para 100mm e velocidade de ensaio de 10mm/min. A resistência à tração foi apresentada por meio do índice de tração (IT) que corresponde a relação entre a resistência e a gramatura de uma amostra, sendo expresso em N.m/g.

A resistência ao arrebatamento seguiu as recomendações da Norma NBR NM ISO 2471:2001. O índice de arrebatamento (IA) calculado pela relação entre a resistência ao arrebatamento e a gramatura de um corpo-de-prova é expresso em Kpa.m²/g.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para avaliar o efeito do número de passes no moinho sobre as propriedades físicas: densidade e absorção e mecânicas: resistência à tração e ao arrebatamento dos filmes nanocelulósicos, as análises de variância foram realizadas separadamente em dois grupos: filmes deslignificados e não-deslignificados. O teste de *Bartlett* foi previamente realizado para testar a homogeneidade de variâncias que se mostraram homogêneas. Os valores das propriedades físicas e mecânicas obtidas foram submetidos à análise de variância com médias comparadas pelo teste de *Tukey* a 5% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS FÍSICOS

4.1.1 Umidade e Gramatura

As amostras apresentaram umidade média de 8,46% e 8,48%, para os filmes pertencentes aos tratamentos não-deslignificados e deslignificados, respectivamente.

Os filmes não-deslignificados apresentaram gramatura média de 61,91 g/m² com coeficiente de variação igual a 9,12%. Para os filmes pertencentes aos tratamentos deslignificados a média foi de 63,86 g/m² apresentando coeficiente de variação de 8,62%.

Como a gramatura não foi a mesma para todos os tratamentos, foram calculados os índices de tração (IT) e de arrebentamento (IA) que permitem a comparação entre diferentes tratamentos dentro de cada ensaio por meio do ajuste dos valores de resistência de acordo com a gramatura de cada folha.

4.1.2 Permeância ao ar (*Gurley*)

Os valores médios do ensaio de permeância ao ar para os tratamentos L00 e T00 foram de 6,5 e 6,8 s/100cm³, respectivamente. Para os demais tratamentos, as amostras dos filmes nanoestruturados ultrapassaram o tempo máximo recomendado pela norma para este ensaio.

A permeância ou resistência à passagem do ar aumenta com a presença de nanofibrilas. Os resultados estão relacionados com a estrutura extremamente densa encontrada nos filmes nanoestruturados e com a baixa porosidade apresentada por eles.

Nygårds (2011) avaliou a permeância ao ar de papéis revestidos com camadas contendo 1,2 e 1,8% de nanofibrilas de celulose. Os resultados foram altos

valores de permeâncias para estes revestimentos, ultrapassando algumas vezes o limite máximo de tempo indicado para este ensaio para um determinado volume de ar.

A permeabilidade ao ar pode ser usada para estimar a permeabilidade do papel a outros fluidos. Para a impressão, papéis com maior porosidade favorecem a penetração da tinta podendo ocasionar defeitos de impressão (PHILIPP e ALMEIDA, 1988).

4.1.3 Espessura, Densidade Aparente e Cobb₆₀

As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam os valores médios das propriedades físicas: espessura, densidade aparente e absorção Cobb₆₀ dos filmes pertencentes aos tratamentos não-deslignificados e deslignificados, respectivamente.

TABELA 2.1 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS NÃO-DESLIGNIFICADOS

Tratamentos	Espessura (µm)		Densidade Aparente (g/cm ³)		Cobb ₆₀ (g/m ²)	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV
L00	180	3,82	0,34 (c)	2,70	195,60 (a)	2,84
L02	51	3,53	1,00 (b)	2,22	77,13 (bc)	3,59
L05	57	3,06	1,05 (ab)	1,49	79,14 (b)	4,40
L10	63	3,37	1,04 (b)	1,97	72,04 (c)	4,35
L20	63	4,36	1,07 (a)	3,88	77,19 (bc)	4,25
L30	56	4,64	1,17 (a)	4,16	71,78 (c)	2,14
L40	55	3,93	1,15 (a)	3,42	82,36 (b)	2,64
Geral	75	57,60	0,97	27,91	93,60	45,41

Onde: L = tratamentos não-deslignificados; números após a letra L significam o número de passes pelo moinho; CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste *Tukey*, com um nível nominal de significância de 5%.

TABELA 2.2 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS

Tratamentos	Espessura (μm)		Densidade Aparente (g/cm^3)		Cobb ₆₀ (g/m^2)	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV
T00	167	1,55	0,33 (c)	1,70	231,64 (a)	3,51
T02	64	2,18	1,03 (b)	8,39	75,66 (d)	4,68
T05	59	3,19	1,09 (ab)	2,66	75,86 (d)	2,20
T10	56	4,33	1,04 (b)	1,23	84,60 (bcd)	3,77
T20	57	2,29	1,13 (a)	3,06	85,70 (bc)	3,39
T30	56	3,18	1,16 (a)	4,41	76,99 (cd)	3,70
T40	63	1,16	1,15 (a)	1,58	87,64 (b)	6,94
Geral	75	51,36	0,99	28,22	102,58	52,47

Onde: T = tratamentos deslignificados; números após a letra T significam o número de passes pelo moinho; CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste *Tukey*, com um nível nominal de significância de 5%.

Para os filmes não-deslignificados a espessura média apresentada pelo tratamento L00 foi de 180 μm e para os filmes nanocelulósicos referentes aos tratamentos com diferentes passes o valor foi de 59 μm . A espessura para os tratamentos deslignificados também mostrou a mesma tendência, apresentando-se cerca de três vezes menor nos filmes formados por nanofibrilas de celulose. Nota-se uma redução considerável na espessura dos filmes formados por nanofibrilas, conforme pode ser observado pela Figura 2.2.

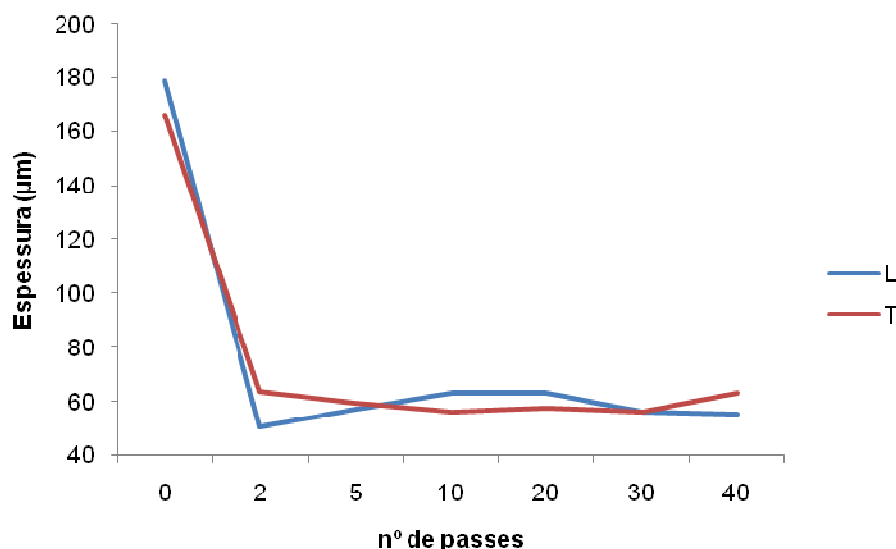


FIGURA 2.2 – ESPESSURA DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO

A diminuição das dimensões das fibras após o processo de desfibrilação no moinho permitiu uma maior ligação e melhor rearranjo das fibras ou nanofibrilas,

possibilitando a formação de uma estrutura mais uniforme e compacta, reduzindo a espessura dos filmes.

Em relação à densidade aparente dos filmes, os valores médios desta propriedade apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2 permitem concluir que a presença de nanofibrilas proporcionou um aumento considerável nas densidades para os tratamentos não-deslignificados e deslignificados.

Como consequência das reduções na espessura dos filmes formados por nanofibrilas, que se mostrou cerca de três vezes menor, as densidades dos filmes nanocelulósicos também aumentaram nesta mesma proporção em relação aos papéis formados por fibras que não sofreram tratamento mecânico (tratamentos T00 e L00).

Observando a Tabela 2.1 nota-se a formação de quatro grupos distintos estatisticamente entre si, sendo que os maiores valores de densidade encontrados correspondem ao grupo formado pelos tratamentos com 5, 20, 30 e 40 passes. Os valores foram de 0,34 g/cm³ para o L00 a 1,17 g/cm³ para o L30.

Para os filmes deslignificados (Tabela 2.2), as densidades médias e a análise estatística mostraram-se bastante semelhantes aos tratamentos não-deslignificados. Os valores encontrados foram de 0,33 a 1,16 g/cm³ para os tratamentos T00 e T30, respectivamente. Os tratamentos com 5, 20, 30 e 40 passes mostraram-se superiores para esta propriedade e estatisticamente iguais entre si.

Os valores encontrados para a densidade dos filmes celulósicos neste trabalho estão próximos com os relatados por outros autores (HENRIKSSON *et al.*, 2008). Stelte e Sanadi (2009) encontraram densidade de 1 g/cm³ para nanofilmes de celulose obtidos a partir de polpa celulósica de madeiras de fibra longa. Spence *et al.* (2010a) produziram filmes nanocelulósicos com densidade aparente de 0,83 g/cm³ a partir de polpa branqueada de fibra longa.

A estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas e a maior interação entre elas explica os maiores valores de densidade aparente encontrados para os filmes nanoestruturados. A densidade dos filmes está relacionada com o diâmetro das fibras, sendo que fibras de menores dimensões produzirão filmes mais densos.

O aumento na densidade dos filmes está diretamente relacionado ao aumento das propriedades dos filmes. A porosidade diminui com o aumento da

densidade e a maior superfície de contato entre as nanofibrilas de celulose adjacentes proporciona um maior número de ligações de hidrogênio formando uma rede mais densa resultando numa maior força e rigidez ao filme.

A Figura 2.3 mostra o comportamento da densidade aparente dos filmes em função do número de passes pelo moinho.

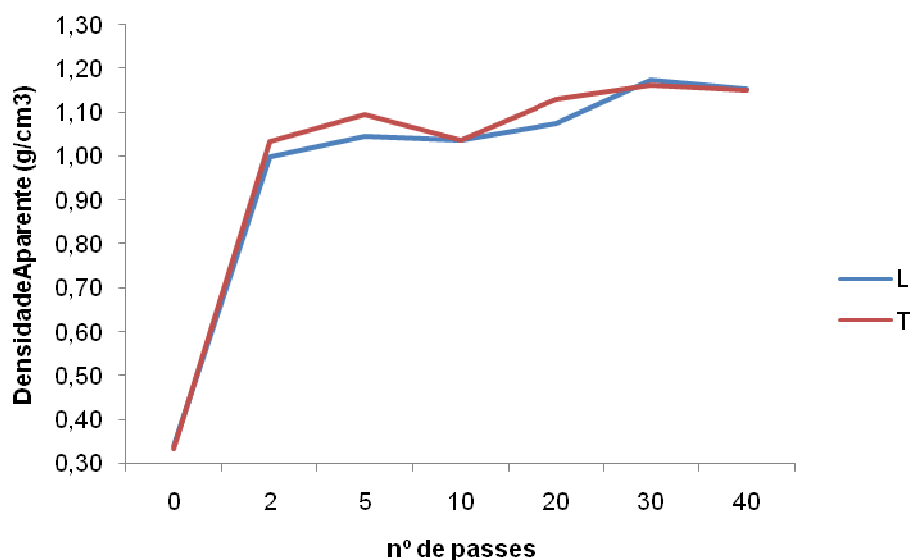


FIGURA 2.3 – DENSIDADE APARENTE DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO

Em relação aos ensaios de absorção pelo método Cobb₆₀ é possível observar pelas Tabelas 2.1 e 2.2 que os filmes nanocelulósicos apresentaram menor absorção quando comparados aos papéis formados por fibras que não sofreram processo mecânico (L00 e T00).

Com base na Tabela 2.1 nota-se que a absorção de água apresentada foi de cerca de quatro vezes menor para os filmes formados por nanofibrilas. Os valores de absorção para os tratamentos não-deslignificados variaram de 71,78 (L30) a 195,60 g/m² (L00). É possível identificar quatro grupos diferentes entre si estatisticamente, sendo que os tratamentos que se destacaram pela menor capacidade de absorção de água foram L10 e L30 com médias iguais a 72,04 e 71,78 g/m², respectivamente.

Para os tratamentos deslignificados observa-se pela Tabela 2.2 que os valores médios obtidos para o ensaio de absorção ocasionou a formação de seis grupos estatisticamente diferentes entre si. As folhas formadas pela polpa celulósica que não sofreu processo de desfibrilação apresentaram os maiores valores com

média de 231,64 g/m². O grupo formado pelos tratamentos T02 e T05 apresentou os menores valores de absorção de água: 75,66 e 75,86 g/m², respectivamente.

A menor absorção de água mostrada pelos filmes nanocelulósicos, quando comparada às folhas produzidas com polpa celulósicas sem tratamento mecânico, já foi verificada por outros autores. Isso pode ser explicado pela estrutura bastante compacta e menor porosidade que estes filmes apresentam, diminuindo desta forma a penetração de água (DUFRESNE, 2012).

Fatores tais como a porosidade, a rugosidade da superfície, o teor de umidade e a hidrofobicidade dos filmes ou papéis, podem influenciar na resistência dos mesmos à penetração de líquidos (SJÖSTRÖM e ALEN, 1999).

Por outro lado uma estrutura mais densa dos filmes indica uma maior capacidade de retenção de água e aumento no grau Schopper-Riegler. Autores têm verificado que filmes nanocelulósicos aumentam significativamente a capacidade de retenção de água. O aumento da superfície específica das fibras com o processo de desfibrilação favorece um maior número de ligações interfibras pela maior disponibilidade de grupos-OH (CARRASCO *et al.*, 1996; GONZÁLEZ *et al.*, 2012). Este aumento na retenção pode resultar em dificuldades de drenagem de água levando a problemas de operabilidade durante a formação de papel.

Spence *et al.* (2010a) estudaram a capacidade de retenção de água em filmes de nanocelulose produzidos a partir de polpa branqueada e não-branqueada a partir de madeiras de fibra curta e longa. Os autores observaram que a retenção de água foi menor para os filmes formados por fibra longa quando comparados aos de fibra curta.

Pela Figura 2.4 é possível observar que de maneira geral os valores de absorção de água foram superiores para os tratamentos deslignificados em relação aos não-deslignificados, como já observado por outros autores (ANDRADE, 2010; SPENCE *et al.*, 2010a)

A maior absorção apresentada pelos tratamentos deslignificados pode ser atribuída à natureza hidrofóbica da lignina. A presença da lignina, por ser caráter menos hidrofílico que a celulose, resulta em filmes com menores taxas de absorção de água.

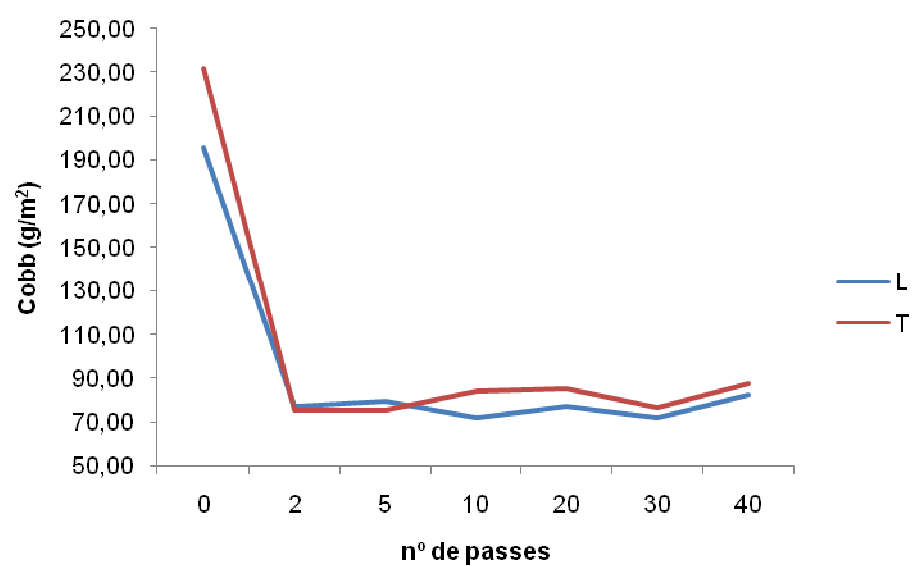


FIGURA 2.4 – ABSORÇÃO DE ÁGUA (COBB TESTE) DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO

4.2 ENSAIOS MECÂNICOS

As Tabelas 2.3 e 2.4 apresentam os valores médios das propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento, representado por meio dos seus índices (IT e IA), para os tratamentos não-designificados e designificados, respectivamente.

TABELA 2.3 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS NÃO-DESLIGNIFICADOS

Tratamentos	Índice de Tração (Nm/g)		Índice de Arrebentamento (KPam ² /g)	
	Média	CV(%)	Média	CV (%)
L00	40,89 (f)	4,17	1,16 (e)	4,61
L02	62,08 (de)	15,92	8,22 (a)	17,65
L05	89,14 (b)	4,67	6,54 (b)	5,06
L10	103,13 (a)	8,77	7,02 (b)	4,07
L20	57,40 (e)	12,32	4,37 (c)	5,44
L30	81,75 (bc)	5,67	4,75 (c)	12,11
L40	74,45 (cd)	5,32	3,35 (d)	7,68
Geral	72,69	28,26	5,06	46,21

Onde: L = tratamentos não-designificados; números após a letra L significam o número de passes pelo moinho; CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste *Tukey*, com um nível nominal de significância de 5%.

TABELA 2.4 - VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES PARA OS TRATAMENTOS DESLIGNIFICADOS

Tratamentos	Índice de Tração (Nm/g)		Índice de arrebentamento (KPam ² /g)	
	Média	CV	Média	CV
T00	26,24 (d)	3,14	0,85 (d)	7,41
T02	114,60 (a)	7,47	8,38 (a)	6,33
T05	75,38 (bc)	5,40	8,71 (a)	8,15
T10	72,32 (bc)	5,28	8,45 (a)	5,86
T20	80,23 (b)	13,08	4,76 (b)	3,82
T30	80,06 (b)	4,97	5,50 (b)	6,44
T40	66,56 (c)	1,82	3,33 (c)	7,56
Geral	73,63	33,96	5,71	49,92

Onde: T = tratamentos designificados; números após a letra T significam o número de passes pelo moinho; CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste *Tukey*, com um nível nominal de significância de 5%.

Pelas Tabelas 2.3 e 2.4 é possível notar o acréscimo nas propriedades mecânicas nos filmes formados por nanofibrilas. O aumento das propriedades mecânicas dos filmes pode ser explicado pela densa rede de ligações de hidrogênio criadas pela maior área superficial produzida após o processo de desfibrilação da polpa celulósica (SPENCE *et al.*, 2010a)

O índice de tração para os filmes que não sofreram processo de designificação apresentaram valores médios variando de 40,89 a 103,13 Nm/g, para os tratamentos L00 e L10, respectivamente. O tratamento com 10 passes destaca-se dos demais por apresentar o maior valor e diferente estatisticamente dos demais tratamentos.

Para o índice de arrebentamento os maiores valores médios foram de 8,22 KPam²/g para o tratamento L02 e 7,02 KPam²/g para os filmes pertencentes ao tratamento L10.

Pela Tabela 2.3 observa-se que os valores máximos dos índices de tração e arrebentamento são atingidos até o tratamento com 10 passes, quando então os valores para estas propriedades decrescem para alguns tratamentos.

A diminuição na resistência à tração e ao arrebentamento dos filmes pode ser resultado das reduções do índice de cristalinidade observado com o aumento do número de passes. O índice de cristalinidade foi de 73,7% (L10) para 68,2% (L20). O processo de desfibrilação além da diminuição das dimensões das fibras para níveis nanométricos promove também a degradação da celulose (IWAMOTO *et al.*, 2008).

Propriedades de tração e arrebentamento dependem diretamente das ligações interfibras avaliadas por meio da área específica da fibra. Quanto menor o tamanho das fibras, maior é o potencial de ligações interfibrilares e a área de ligação entre elas. A consequência é o aumento da resistência à tração e ao arrebentamento do papel. Contudo a desfibrilação excessiva, além da redução do diâmetro das fibras pode causar corte e diminuição no comprimento das nanofibrilas. Como já discutido e citado por alguns autores, valores mais elevados de índice de tração, e arrebentamento podem estar relacionados ao maior comprimento da fibra (PHILIPP e ALMEIDA, 1988).

Stelte e Sanadi, (2009) observaram que o valor das propriedades mecânicas dos filmes de celulose de fibra longa aumenta uniformemente até cerca de 10 passes pelo moinho. Acima desse número as forças de cisalhamento elevadas podem reduzir o comprimento das nanofibrilas. O processo de desfibrilação resulta não apenas na separação das nanofibrilas, mas também numa diminuição do comprimento das fibras de celulose que podem influenciar negativamente sobre propriedades de resistência dos filmes.

A desfibrilação ocorre mais rapidamente para as polpas de madeira de fibra longa em relação às de fibra curta. Isso significa que um maior número de passes pelo moinho é preciso para atingir as maiores propriedades observadas pelos filmes de fibra curta. No caso dos filmes de fibra longa, são necessários poucos passes pelo moinho para alcançar os valores considerados ótimos (STELTE e SANADI, 2009).

Os mesmos autores indicam que para aplicações comerciais a produção de nanofibrilas a partir de polpa celulósica de fibra longa é mais interessante pela menor quantidade de energia requerida no processo, tornando-se desta forma mais econômica quando comparada com a de fibra curta (STELTE e SANADI, 2009).

Em relação aos tratamentos deslignificados, nota-se pela Tabela 2.4 que os valores para o índice de tração variaram de 26,24 Nm/g para o tratamento T00 a 114,60 Nm/g para o tratamento T02. O tratamento T02 destacou-se dos demais, já que se apresentou maior e estatisticamente diferente.

O índice de arrebetamento foi aumentado cerca de dez vezes nos filmes pertencentes aos tratamentos T02, T05 e T10, em comparação ao tratamento que não passou pelo processo de desfibrilação (T00). Os valores para esta propriedade foram de 0,85 KPam²/g (T00) a 8,71 KPam²/g (T05). Os tratamentos com 2, 5 e 10 passes mostraram ser estatisticamente iguais. Isso permite concluir que filmes nanocelulósicos de *Pinus* sp. podem alcançar os melhores valores de resistência à tração e ao arrebetamento quando produzidos a partir de polpa deslignificada com apenas dois passes no moinho. Do ponto de vista econômico, isto se torna interessante já que exige um menor consumo de energia.

Dentre os filmes nanocelulósicos designificados (Tabela 2.4) o tratamento com 40 passes mostrou-se com as mais baixas propriedades mecânicas, apresentando IT igual a 66,56 Nm/g e IA igual a 3,33 KPam²/g, sendo este tratamento diferente estatisticamente dos demais.

Analisando as Tabelas 1.2 e 1.4 (Capítulo 1), observa-se que a viscosidade para o tratamento T02 era de 13,72 mPa.s e atingiu 6,63 mPa.s para o tratamento T40. O índice de cristalinidade foi de 76,1% (T02) a 66,4% (T40). Como já foi destacado, o processo de desfibrilação causa redução da viscosidade e degradação de parte das cadeias de celulose, reduzindo as propriedades do filmes.

Importante destacar que apesar da relação existente entre a viscosidade e as propriedades de resistência das fibras de celulose, ela não deve ser analisada de maneira isolada já que outros fatores também contribuem como a cristalinidade, a anatomia das fibras, densidade e a capacidade de formação de ligações interfibras.

De acordo com Gomide *et al.* (2005), viscosidade mais elevada está associada normalmente a melhores propriedades físicas da polpa, mas não necessariamente garantem papéis com maior resistência mecânica.

A densidade influencia fortemente e positivamente nas propriedades mecânicas dos filmes. Por sua vez a densidade de um filme depende das dimensões das fibras, sendo que quanto menor for as dimensões das fibras, melhor a conformação das mesmas, produzindo filmes mais densos. O grau de fibrilação e propriedades da nanocelulose estão intimamente ligados.

Iwamoto *et al.* (2007) estudando o efeito do número de passes pelo moinho sobre as características e propriedades mecânicas de compósitos feitos a base de nanofibrilas de celulose, verificaram que acima de cinco passes não ocorre alterações nas dimensões das nanofibrilas. Os autores avaliaram nanofibrilas resultantes do processo mecânico até 30 passes e concluíram que o aumento do número de passes provoca a degradação da celulose nas nanofibrilas, ocasionando uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas, consequência da redução no grau de cristalinidade e polimerização da celulose.

Os índices de tração e arrebentamento dos tratamentos iniciais (polpa que não sofreu processo mecânico: L00 e T00) apresentaram maiores médias para os filmes não-deslignificados (IT = 40,89 Nm/g; IA = 1,16 KPam²/g) em relação aos filmes deslignificados (IT = 26,24 Nm/g; IA = 0,85KPam²/g).

As Figuras 2.5 e 2.6 apresentam o comportamento das propriedades mecânicas de tração e arrebentamento em função do número de passes no moinho para os filmes não-deslignificados e deslignificados.

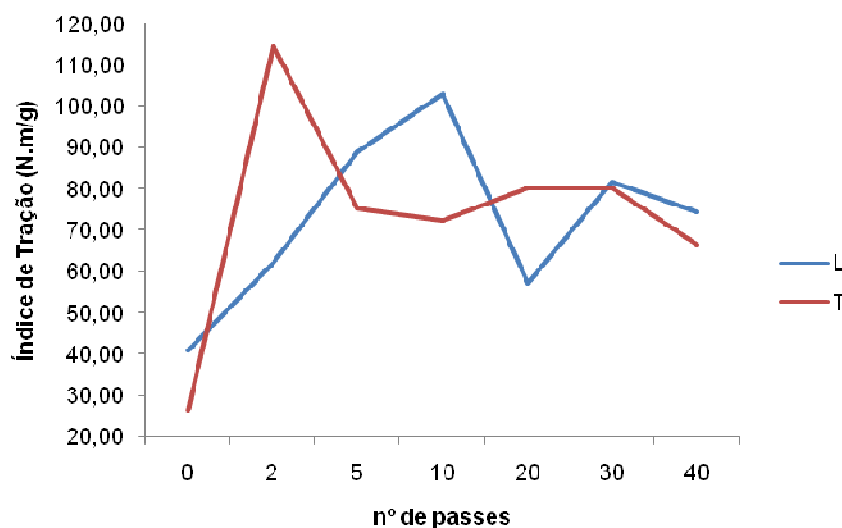


FIGURA 2.5 – ÍNDICE DE TRAÇÃO DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO

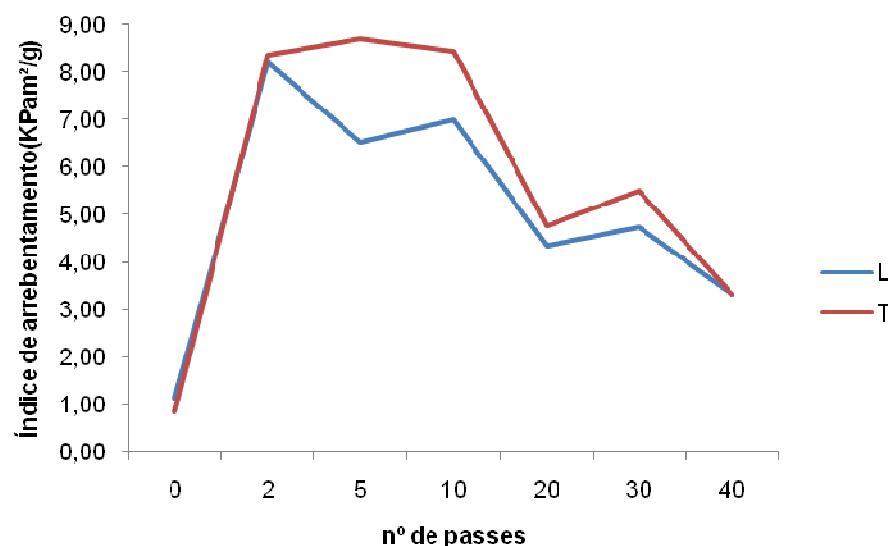


FIGURA 2.6 – ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DOS FILMES NÃO-DESLIGNIFICADOS (L) E DESLIGNIFICADOS (T) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSES PELO MOINHO

As propriedades mecânicas e físicas dos filmes dependem do grau de ligação entre as fibras, sendo que fibras de menores dimensões e/ou fibriladas proporcionam uma maior área específica e mais pontos de contato, aumentando o número de ligações. O aumento nestas ligações promove o acréscimo da densidade aparente, resistência à tração e ao arrebentamento, dentro de certos limites. Contudo processos mecânicos como a desfibrilação, usada neste trabalho para obtenção de nanofibrilas, além de proporcionar um aumento nas ligações podem afetar negativamente as propriedades dos filmes por meio da diminuição do grau de polimerização das cadeias de celulose e da transformação das regiões cristalinas em amorfas desta molécula.

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste capítulo permitem concluir que:

- A presença de nanofibrilas proporcionou uma redução na espessura dos filmes nanoestruturados e um aumento considerável nas densidades para os tratamentos não-deslignificados e deslignificados;
- filmes nanocelulósicos apresentaram densidade cerca de três vezes maior quando comparados aos filmes produzidos a partir da polpa sem tratamento mecânico de desfibrilação (L00 e T00);
- filmes nanocelulósicos apresentaram menor absorção de água pela menor porosidade e estrutura compacta que apresentam quando comparados aos tratamentos L00 e T00;
- as propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos apresentaram valores significativamente maiores quando comparadas aos filmes produzidos a partir da polpa sem processo de desfibrilação ;
- a maior área superficial produzida após o processo de desfibrilação da polpa celulósica permite o aumento do número de ligações interfibras e cria uma rede mais densa, promovendo o acréscimo da densidade aparente, resistência à tração e ao arrebentamento dos filmes, dentro de certos limites;
- para os tratamentos não-deslignificados observou-se que valores máximos dos índices de tração e arrebentamento são atingidos até o tratamento L10;
- em relação aos filmes deslignificados, o tratamento com dois passes mostrou os maiores valores de índice de tração e arrebentamento;
- o aumento do número de passes provoca a degradação da celulose nas nanofibrilas, ocasionando uma diminuição significativa nas

propriedades mecânicas, consequência da redução no grau de cristalinidade e polimerização da celulose.

6 REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina *kraft* combinadas com** amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem. 2010, 196p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA. **Relatório Estatístico**, 2011/2012.

AULIN, C.; GÄLLSTEDT, M.; LINDSTRÖM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, v. 17, p. 559–574, 2010.

AULIN, C.; STRÖM, G. Multilayered Alkyd Resin/Nanocellulose Coatings for Use in Renewable Packaging Solutions with a High Level of Moisture Resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 2582–2589, 2013.

BIAO, H.; LI-RONG, T.; DA-SONG, D.; WEN, O.; TAO, L.; XUE-RONG, C. Preparation of Nanocellulose with Cation–Exchange Resin Catalysed Hydrolysis. In: Rosario Pignatello. **Biomaterials Science and Engineering**. Shanghai: Intech, 2011. p. 139-152.

BURGER, L.M.; RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154p.

CARRASCO, F.; MUTJÉ, P.; PÈLACH, M. A. Refining of bleached cellulosic pulps: Characterization by application of the colloidal titration technique. **Wood Sciences and Technology**, v. 30, n. 4, p. 227-236, 1996.

CHAMAS, C.I. Nanotechnology intellectual property in Brazil: Preliminary research note. **World Patent Information**, v.30, p.146–149, 2008.

CHUN, S.J.; LEE, S.Y.; JEONG, G.Y.; KIM, J.H. Fabrication of hydrophobic self assembled monolayers (SAM) on the surface of ultra-strength nanocellulose films. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1122–1127, 2012.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: Walter De Gruyter Incorporated, 2012. 460p.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**. São Paulo: E. Blücher; EDUSP, 1974. 293p.

FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, v. 73, p. 133-152, 2011.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÊLACH, M.A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉA, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in *Eucalyptus* pulps. **BioResources**, v. 7, nº. 4, p. 5167-5180, 2012.

HASSAN, E.A.; HASSAN, M.L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**, v. 43, n. 1, 2011.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L.A.; ISAKSSON, P.; LINDSTRÖM, T.; NISHINO, T. Cellulose nano-paper structures and high toughness, **Biomoleculares**, v.9, p. 1579-1585, 2008.

IOELOVICH, M.; FIGOVSKY, O. Structure and properties nano-particles used in paper compositions. **XXI TECNCELPA CONFERENCE AND EXHIBITION**. Lisboa, Portugal, 2010.

IOELOVICH, M.; LARINA, E. Parameters of crystalline structure and their influence on the reactivity of C1. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 33, p. 3-12, 1999.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, Uji, v.9, p.1022–1026, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, p. 461–466, 2007.

JONOOBI, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 232– 238, 2012.

KOLLMANN, F. R.; COTÉ, W. A. **Principles of Wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1968, 592 p.

LUU, W.T.; BOUSFIELD, D.W.; KETTLE. J.. Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. **Papercon Symposium**, p. 2222-2233, 2011.

NOGI, M.; YANO, H. Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials: A concept for a roll-to-roll processing. **Applied physics letters**, v. 94, p.1-4, 2009.

NOGI, M.; YANO, H. Transparent Nanocomposites Based on Cellulose Produced by Bacteria Offer Potential Innovation in the Electronics Device Industry, *Advanced Materials*, v. 20, p. 1849–1852, 2008.

NYGÅRDS, S. **Nanocellulose in pigment coatings - Aspects of barrier properties and printability in offset**. 2011. 42p. Master's Thesis (Department of Physics, Chemistry and Biology) - Linköping University, Linköping, Suécia.

PHILIPP, P.; ALMEIDA, M.L.O. D'. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. 964p.

ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry. In: ROWELL, R.M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: Taylor & Francis, 2005. chap.3.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. 2.ed. London: Academic, 1993. 293p.

SJÖSTRÖM, E.; ALLEN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Springer series in wood science. Berlin: Springer, 1999. 316p.

SPENCE, K.; VENDITTI, R.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5961–5968, 2010b.

SPENCE, K.; VENDITTI, R.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v. 117, p. 835–848, 2010b.

STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p.11211–11219, 2009.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, p. 75–85, 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 411-om97. **Thickness of paper, paperboard, and combined board**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 402 om-03. **Standard Conditioning and Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products**, In: Tappi Test Methods. TAPPI Press Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 412-om02. **Moisture In Pulp, Paper and Paperboard**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 410-om02. **Grammage of paper and paperboard**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY- TAPPI.
T460 om-02. **Air resistance of paper (Gurley method)**.In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY -TAPPI.
T 220-om01. **Physical testing of pulp handsheets**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY -TAPPI.
T 441-om 98. **Physical testing of pulp handsheets**. In: Tappi Test Methods.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY- TAPPI.
T 441om-98. **Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

ZOBEL, B.J.; BUIJTENEN, J.P. van. **Wood variation**: its causes and control. New York: Springer-Verlag, 1989. 363p.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures**. Heidelberg, Germany: Springer, 2008. 285p.

Capítulo 3:

Espectroscopia NIR para calibração de propriedades de filmes celulósicos nanoestruturados

RESUMO

No campo de ensaios não-destrutivos a espectroscopia na faixa do infravermelho próximo (NIRS) mostra-se como uma ferramenta interessante, uma vez que fornece elementos necessários para a caracterização rápida, simples e confiável de materiais, permitindo análise de um maior número de amostras num curto intervalo de tempo. Este capítulo teve como objetivo aplicar a técnica da espectroscopia NIR para a calibração do índice de cristalinidade e das propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento de filmes celulósicos e nanocelulósicos. As amostras usadas para aquisição dos espectros NIR foram os corpos-de-prova dos filmes destinados aos ensaios de cristalinidade e resistência à tração e ao arrebentamento. A aquisição espectral na faixa do infravermelho próximo foi realizada no espectrômetro Bruker-Tensor 37. Os espectros de absorbância adquiridos de cada amostra foram posteriormente correlacionados com os valores encontrados pelos métodos convencionais por meio da regressão PLS. Para a calibração das propriedades dos filmes o número de fatores PLS utilizados variou entre cinco e sete. O modelo de calibração para estimar o índice de cristalinidade apresentou coeficiente de correlação na validação cruzada (R_{cv}) de 0,96, e relação de desempenho de desvio (RPD) de 3,56. As propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento dos filmes foram calibradas por modelos com R_{cv} de 0,80 e 0,93 e RPD de 1,79 e 2,46, respectivamente. As calibrações apresentados neste capítulo demonstram que a espectroscopia NIR tem o potencial para predição do índice de cristalinidade e de propriedades de resistência de filmes celulósicos e nanocelulósicos.

Palavras-chave: NIRS, nanocelulose, cristalinidade, propriedades de resistência.

ABSTRACT

In the field of non-destructive tests near infrared spectroscopy (NIRS) appears as an interesting tool, since it provides necessary elements for fast, simple and reliable materials characterization, allowing analysis of a larger number of samples in a short interval of time. This chapter aimed to apply the of NIR spectroscopy technique for calibration of the crystallinity index and tensile and bursting strength properties of cellulose and nanocellulose films. The film samples for the acquisition of NIR spectra were the same used for crystallinity and tensile and burst strength. The spectral acquisition in the near-infrared was held at Bruker Tensor-37 spectrometer. The absorbance spectra acquired from each sample were then correlated with the values obtained by conventional methods by PLS regression. For calibration of the film properties, the number of PLS factors used varied between five and seven. The model calibration to estimate the crystallinity index showed a correlation coefficient in the cross-validation (Rcv) of 0.96, and ratio performance deviation (RPD) of 3.56. The tensile and bursting strength properties of the films were calibrated by Rcv models of 0.80 and 0.93 and RPD of 1.79 and 2.46, respectively. Calibrations presented in this chapter show that NIR spectroscopy has the potential to predict crystallinity index and strength properties of cellulose and nanocellulose films.

Keywords: NIRS, nanocellulose, crystallinity, strength properties.

1 INTRODUÇÃO

Com a criação de novas tecnologias e produtos que prometem grandes avanços nos mais diversos setores, juntamente com a maior competitividade e exigências do mercado consumidor, torna-se interessante pensar na indústria de base florestal e na melhoria na qualidade e inovação nos produtos obtidos a partir da madeira.

A madeira é um material complexo formado por estruturas nanométricas apresentando propriedades que se originam a partir da arquitetura e organização dessas estruturas. A melhor e correta utilização da madeira como matéria-prima somente pode ser alcançada por meio do conhecimento de suas propriedades, sendo que tais propriedades podem ter maior ou menor importância dependendo do produto final que se deseja obter (WALKER, 2006).

Métodos convencionais usados para avaliação das propriedades da madeira e seus derivados fornecem resultados bastante confiáveis, contudo, são na sua maioria demorados, destrutivos e por vezes de alto custo, o que os pode tornar inviáveis para análises de um grande número de amostras.

No campo de ensaios não-destrutivos a espectroscopia na faixa do infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy* ou NIRS) mostra-se como uma ferramenta interessante, uma vez que fornece elementos necessários para a caracterização rápida, simples e confiável permitindo análise de um maior número de amostras.

A espectroscopia NIR, juntamente com o uso de ferramentas quimiométricas, é capaz de fornecer informações quantitativas e qualitativas sobre um determinado material tornando possível o desenvolvimento de modelos para a predição de propriedades químicas, físicas e mecânicas do material submetido a esta radiação.

No setor florestal, a indústria de papel e celulose tem como um dos seus objetivos a caracterização rápida e confiável da madeira para fins de produção de polpa celulósica e de papel. Autores têm apontado a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) como uma ferramenta capaz de realizar medições *on-line* e o monitoramento e controle do processo. Modelos preditivos poderiam reduzir

as tradicionais e demoradas análises nos laboratórios da indústria de polpação, possibilitando a calibração das propriedades de interesse para a celulose e diferentes tipos de papéis (FARDIM *et al.*, 2002; SCHIMLECK *et al.*, 2007).

Pesquisas mostram a aplicação da técnica NIR para estimativa das propriedades relacionadas à polpa celulósica, como o rendimento e o número Kappa. Contudo, trabalhos destinados à geração de modelos de calibração para a predição das propriedades ópticas, físicas e mecânicas do papel foram relatados por poucos autores (FARDIM *et al.*, 2005; NISKOSGI, 2005; SAMISTRARO e MUNIZ, 2009).

Neste contexto o objetivo deste capítulo foi aplicar a técnica da espectroscopia NIR para a calibração do índice de cristalinidade e das propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento de filmes celulósicos e nanocelulósicos

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

2.1.1 Radiação na faixa do Infravermelho

A radiação na faixa do infravermelho próximo (NIR) foi descoberta em 1800 pelo astrônomo Frederick William Herschel. Na época Herschel referiu-se à energia como "calor radiante", já que ainda era desconhecido o conceito de espectro eletromagnético, sendo somente mais tarde essa radiação chamada de infravermelho próximo (BURNS e CIURCZAK, 2008).

A espectroscopia NIR abrange a faixa de comprimento de onda no espectro eletromagnético que varia de 750 a 2.500 nm ou 13.300 a 4.000 cm^{-1} e corresponde a região situada entre o visível e o infravermelho médio (SKOOG *et al.*, 2001), conforme pode ser observado na Figura 3.1.

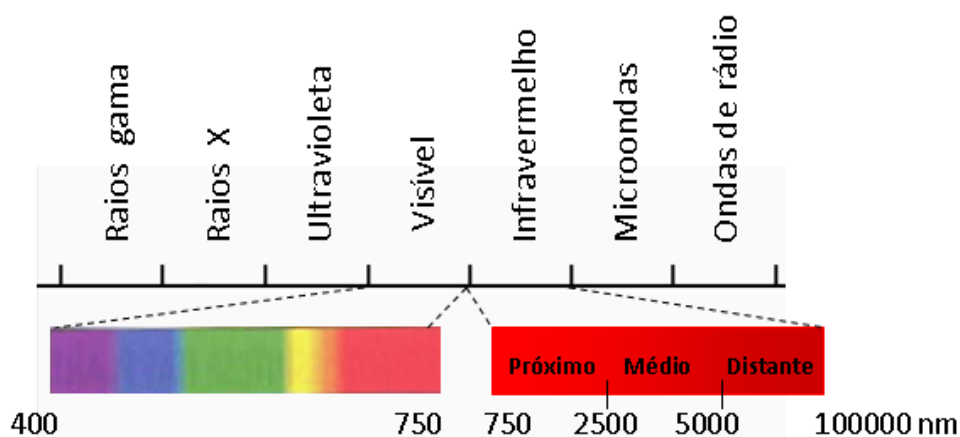


FIGURA 3.1 – REPRESENTAÇÃO DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

O infravermelho consiste em três diferentes regiões do espectro eletromagnético denominadas de infravermelho próximo, médio e distante. O infravermelho distante ou Terahertz caracteriza-se por estudar espectros das rotações moleculares e a espectroscopia no infravermelho médio consiste na exploração de vibrações moleculares fundamentais. Diferentemente do

infravermelho médio, a região correspondente ao infravermelho próximo contém quase que exclusivamente bandas de combinação e sobretons. Os sobretons consistem em bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. As bandas de combinação são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas (PASQUINI, 2003).

A sobreposição dessas bandas e sobretons diminuem fortemente a especificidade da espectroscopia NIR e dificultam a obtenção de informações relevantes, sendo um dos principais motivos pelos quais a técnica não ter sido inicialmente explorada por estudiosos da área (GEMPERLINE, 2006). No entanto, quando aliado à análise multivariada, o problema dos múltiplos picos sobrepostos podem ser resolvidos e desenvolvidos modelos para predição da composição química, propriedades físicas e outros atributos de interesse das amostras (WOLD e SJÖSTRÖM, 1998).

2.1.2 Princípio da técnica NIRS

A base física de absorção de luz é relacionada à natureza das ligações moleculares que, por sua vez, são definidas pelos vínculos entre átomos dentro da molécula (KEMPEN e JACKSON, 1996).

A energia absorvida por um material formado por compostos orgânicos depende da composição química do mesmo, definida pelos tipos de moléculas presentes, pela concentração destas moléculas individuais, e pelas interações entre as moléculas na matriz. O NIR ou mesmo outra técnica de espectroscopia vibracional baseia-se no princípio de que cada molécula apresenta energia de absorção em frequências únicas (WORKMAN e WEYWER, 2007).

Quando uma radiação é emitida sobre um determinado material, formado por um ou mais tipos de moléculas, ela pode ser absorvida, transmitida ou refletida. A interação da radiação eletromagnética com a matéria determina qual o comportamento dessa luz, podendo o material absorver radiação quando as vibrações entre as suas ligações moleculares ocorrerem na mesma frequência das

ondas da radiação. Não ocorrendo nenhuma interação entre essa luz e as moléculas, a mesma atravessará o material (BOKOBZA, 1998).

Se um feixe de fótons de determinada intensidade incide sobre uma amostra onde as energias vibracionais entre as moléculas da amostra e a radiação incidente são as mesmas, ocorre absorção desta energia, absorvendo cada molécula um fóton. Desta forma, a intensidade dos fótons que saem da amostra é menor que a intensidade incidente. Não havendo compatibilidade entre as energias de vibração entre as moléculas da amostra e o feixe incidente, todos os fótons passarão pela amostra e a intensidade do feixe final será a mesma inicial (SKOOG *et al.*, 2001).

2.1.3 Vantagens da técnica

A técnica NIRS permite análises para determinação de compostos orgânicos, uma vez que as ocorrências espectrais nesta região derivam principalmente das seguintes ligações: C-H, O-H, N-H, S-H e C=O, podendo ser uma ferramenta aplicada em pesquisas nos mais variados setores como alimentício, agrícola, florestal, indústria farmacêutica e derivados do petróleo (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia NIR vem sendo destacada por alguns autores por ser um método não-destrutivo e não invasivo, já que não provoca alterações no material submetido a esta radiação (GIERLINGER *et al.*, 2002; MARK e WORKMAN, 2007; MARTINS *et al.*, 2012). Ensaios não-destrutivos permitem que as características de um material sejam obtidas por medidas indiretas, reduzindo o custo e o tempo despendido nas análises tradicionais nos laboratórios, além de assegurar o uso inteligente dos recursos florestais.

NIRS é uma alternativa interessante, uma vez que consiste numa técnica simples, precisa e de rápida determinação, permitindo a análise de um grande número de amostras e garantindo resultados representativos num curto intervalo de tempo. Além disso, possibilita a avaliação simultânea de outras propriedades de interesse e possibilidade de análises “*on-line*” ou em tempo real demonstrando ser uma ferramenta adequada para a gestão e tomada de decisões no processo produtivo das indústrias (SEFARA *et al.*, 2000; SIESLER *et al.*, 2002).

No setor florestal a espectroscopia no infravermelho próximo vem sendo utilizada como um método não-destrutivo para a caracterização da madeira. A técnica oferece a possibilidade de correlações com interessantes características e propriedades da madeira por meio da enorme quantidade de informações contidas nos espectros, fazendo uso da análise multivariada e outros procedimentos estatísticos que permitem extrair essas informações (FARDIM *et al.*, 2002.; KELLEY *et al.*, 2004.; FUJIMOTO *et al.*, 2007.; VENÃS e RINNAN, 2008.; SANDBERG e STERLEY, 2009).

2.2 QUIMIOMETRIA

Nos últimos anos diferentes métodos de espectroscopia vibracional como infravermelho médio (MIR), infravermelho próximo (NIR) e Raman têm sido relatados. Dentre estes, em especial o NIRS como uma ferramenta poderosa para controle de qualidade em indústrias e monitoramento de processos (BURNS e CIURCZAK, 2008).

O infravermelho próximo fornece uma gama de informações sobre o material, porém informações limitadas quando comparado a outras regiões do infravermelho, já que as bandas de absorção nesta região são resultados de sobretons e da combinação de bandas fundamentais de vibrações, dificultando a extração de dados relevantes (PASQUINI, 2003).

O desenvolvimento de equipamentos com melhores componentes eletrônicos e ópticos e computadores com *softwares* capazes de processar de maneira eficaz as informações contidas nos espectros NIR facilitou a expansão desta técnica (BLANCO e VILLARROYA, 2002).

Juntamente com o avanço tecnológico a utilização das chamadas técnicas quimiométricas permitiu que métodos estatísticos e modelos mais complexos, que estavam além da tradicional calibração univariada, fossem desenvolvidos para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas a partir dos complexos espectros NIR (MASSART *et al.*, 1986).

A quimiometria refere-se à extração de informações químicas em conjunto com métodos matemáticos, estatísticos e computacionais com a finalidade de obter dados relevantes, representar e apresentar essas informações (OTTO, 1999). Geralmente é utilizada para relacionar as propriedades físicas ou químicas de amostras investigadas para a absorção da radiação na faixa de comprimento de onda NIR.

O sucesso da espectroscopia NIR como uma ferramenta de análise em aplicações qualitativas e quantitativas deve-se fortemente ao desenvolvimento da quimiometria (WOLD e SJÖSTRÖM, 1998).

A calibração multivariada destaca-se como uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados espectrais. As principais técnicas de análise multivariada utilizadas para a elaboração de modelos são: regressão linear múltipla (MLR- *Multiple Linear Regression*), regressão por componentes principais (PCR- *Principal Components Regression*), análise por componentes principais (PCA- *Principal Components Analysis*) e mínimos quadrados parciais (PLS- *Partial Least Squares*). (BURNS e CIURCZAK, 2008). Dentre essas, a regressão dos mínimos quadrados parciais, ou PLS, é sem dúvida uma das mais utilizadas para processamento dos espectros NIR.

2.3 ANÁLISE MULTIVARIADA

Por se tratar de um método indireto de determinação das propriedades, a espectroscopia NIR necessita que modelos de calibração sejam desenvolvidos com o objetivo de estabelecer a relação entre o conjunto de dados espectrais com os valores das propriedades das amostras determinados por métodos convencionais. Utilizando-se de análise multivariada, informações contidas nos espectros são relacionadas aos valores obtidos por métodos analíticos convencionais e uma calibração é ajustada (BOKOBZA, 1998).

A análise dos componentes principais (*Principal Component Analysis* ou PCA) é um dos métodos estatísticos mais usados que tem como objetivo explicar a estrutura de covariância dos dados por meio de um pequeno número de

componentes, ou seja, projetar dados originais de grandes dimensões espaciais para menores dimensões, possibilitando que informações importantes possam ser extraídas (BORIN, 2003).

A PCA consiste na decomposição da matriz de espectros originais X , formada por m linhas (amostras) e n colunas (variáveis), em duas matrizes de variações: a matriz de *loadings* (pesos) e a de *scores* (escores). A matriz de *scores* é constituída de m linhas e d colunas, em que d corresponde ao número de componentes principais. A matriz de *loadings* é constituída de d linhas e n colunas. Os espectros originais podem ser considerados como combinações lineares das variações dos espectros (pesos), em que os escores representam a contribuição de cada espectro original (BURNS e CIURCZAK, 2008).

Componentes principais consistem num conjunto de vetores, ortogonais entre si. Trata-se de combinações lineares das variáveis originais construídas em ordem decrescente de variância (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Análises fundamentadas em componentes principais reduzem a dimensionalidade do conjunto de dados originais, de forma que as informações mais relevantes fiquem concentradas nas primeiras componentes e as de menor importância nas últimas. Dessa forma, as primeiras componentes principais são suficientes para descrever o sistema possibilitando que seja facilmente interpretado (BRERETON, 2000).

A regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi desenvolvida na década de 1960 e é considerada como uma das técnicas de maior velocidade no processamento dos dados e que garante maior precisão em relação a outros métodos de calibração multivariada (GEMPERLINE, 2006).

Na regressão PLS, tanto a matriz das variáveis independentes X como a das variáveis dependentes Y são combinações lineares obtidas via componentes principais (GELADI e KOWALSKI, 1986).

No processo de obtenção do modelo PLS ocorrem pequenas distorções nas direções dos *loadings*, de modo que, rigorosamente, eles perdem a ortogonalidade, levando a pequenas redundâncias de informação. Essas pequenas redundâncias otimizam a relação linear entre os *scores* e as distorções da ortogonalidade entre as componentes principais no PLS fazem com que os mesmos não sejam mais

componentes principais (que são ortogonais) e, sim, variáveis latentes (OTTO, 1999; BURNS e CIURCZAK, 2008).

2.4 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR NO SETOR FLORESTAL

Trabalhos pioneiros realizados nos anos de 1930 relatam o uso da espectroscopia NIR para determinação da umidade em gelatina e óleos. Em 1962 Karl Norris e seu grupo de pesquisadores determinaram a umidade de produtos agrícolas e têm seu trabalho reconhecido atualmente como fundamental na aplicação do NIR para a agricultura e alimentação (WORKMAN e WEYWER, 2007).

A técnica vem se destacando nos últimos anos por sua rapidez e precisão, com a possibilidade de análises “*on-line*” nas áreas de produção e controle de qualidade de indústrias dos mais diversos setores tais como: setor alimentício (BORIN *et al.*, 2006; CEN e HE, 2007; HUANG *et al.*, 2008), indústria farmacêutica e de cosméticos (RANTANEN *et al.*, 2005; LUYPAERT *et al.*, 2007; ROGGO *et al.*, 2007; MANTANUSA *et al.*, 2009), indústria de polímeros (LACHENAL, 1995; ROHE *et al.*, 1999; COZZOLINO *et al.*, 2004; OTHMAN *et al.*, 2004), setor agrícola (VELASCO *et al.*, 1999; PEDRO e FERREIRA, 2005; MONTES *et al.*, 2006) indústria têxtil (CLEVE, *et al.*, 2000; RUCKEBUSCH *et al.*, 2006; DURAND *et al.*, 2007) e produção de combustíveis (PIMENTEL *et al.*, 2006; ALEMEA *et al.*, 2009; BALABIN *et al.*, 2011).

Pesquisas no setor florestal têm sido realizadas mostrando que a espectroscopia NIR pode ser usada como uma ferramenta poderosa para a predição das propriedades químicas, anatômicas, mecânicas e físicas da madeira (YEH *et al.*, 2004.; HEDRICK *et al.*, 2007.; VIANA *et al.*, 2009.; HEIN *et al.*, 2011).

O princípio da predição de propriedades da madeira usando espectroscopia NIR é físico e baseia-se na energia vibracional das moléculas. O espectro na faixa do infravermelho próximo é composto principalmente de absorções com base em ligações contendo átomos de hidrogênio como C-H, O-H e N-H (SCAFI, 2005). A madeira é um material heterogêneo que consiste em três grandes polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. Os principais componentes da madeira apresentam

moléculas que possuem grupos contendo hidrogênio, oferecendo, portanto absorção abundante na região do NIR.

Além da madeira, propriedades químicas, físicas e mecânicas de seus derivados como a celulose, papel, carvão e painéis, foram também estudadas e preditas por modelos utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo e regressão PLS.

No setor florestal o primeiro trabalho foi realizado em 1988 pelos pesquisadores Birkett e Gambino no setor de celulose e papel. Nesta pesquisa foram gerados modelos de calibração para predição do teor de lignina residual (número Kappa) em polpa celulósica *Kraft* (TSUCHIKAWA, 2007). A partir deste trabalho outros têm mostrado o uso da espectroscopia NIR para predição de propriedades de interesse da madeira destinada à produção de polpa celulósica e de papel (TSUCHIKAWA e SCHWANNINGER, 2013).

Michell e Schimleck (1998) usaram a espectroscopia NIR para previsão do rendimento de polpa e do teor de celulose a partir de madeira de *Eucalyptus* spp. Terdwongworakul *et al.* (2005) a partir de espectros NIR obtidos da madeira moída de *Eucalyptus camaldulensis*, desenvolveram modelos de calibração PLS para a rápida determinação da composição química e dos rendimento final de polpa celulósica.

Investigações utilizando a espectroscopia NIR e calibração multivariada para as predições da composição química de diferentes madeiras e também de polpa celulósica têm sido extensivamente relatadas (GIERLINGER *et al.*, 2002; RANA *et al.*, 2010; VIANA *et al.*, 2010).

Henriksen *et al.* (2005) geraram modelos de calibração NIR para predição das propriedades da polpa celulósica obtida pelo processo sulfito, dentre elas o número Kappa. O teor de lignina residual também foi relatado por Alves *et al.* (2007) usando espectroscopia NIR para estimativa do número Kappa de polpa celulósica de *Pinus*. Os autores desenvolveram modelos de calibração usando a faixa espectral de 6110 a 5440 cm^{-1} , obtendo coeficientes de determinação na validação cruzada entre 93,4 a 96,1%.

A espectroscopia NIR e a regressão PLS foram usadas por Fardim *et al.* (2002) na geração de modelos de calibração multivariada para a previsão de

propriedades físicas e químicas de celulose *Kraft* de eucalipto. Foi possível a obtenção de modelos com coeficientes de correlação com boa capacidade preditiva para o teor de glicanas, xilanas, ácidos urônicos e lignina além do número kappa, e do grau de polimerização.

Modelos de calibração NIRS foram construídos para previsão simultânea da porcentagem do teor de celulose, lignina, manose e extrativos da madeira, utilizando a regressão PLS-2 (KELLEY *et al.*, 2004). Jones *et al.* (2006), estudando árvores de *Pinus taeda* encontraram modelos para predição do teor de glicanas, com coeficiente de correlação igual a 0,89 e SECV de 1,780%.

As características morfológicas das madeiras de pinus e eucalipto, como a largura do lúmen e comprimento dos traqueóides e fibras, foram previstos fazendo uso da espectroscopia NIR e análise multivariada (SCHIMLECK e EVANS, 2004; MAGALHÃES *et al.*, 2005)

A densidade básica da madeira de *Pinus taeda* foi predita por meio de espectroscopia de infravermelho próximo por modelos com os coeficientes de correlação (R) variando de 0,90 a 0,91 e desvio padrão da validação cruzada variando de 0,038 a 0,041 g/cm³ (COGDILL *et al.*, 2004). Jones *et al.* (2006) também estimaram a densidade básica da madeira de *Pinus taeda* L. obtendo modelos com coeficiente de correlação (R) de 0,90 e RPD de 2,28, utilizando seis fatores PLS .

Fujimoto *et al.* (2007) concluíram que a ferramenta NIR pode ser usada para estimar com precisão os módulos de elasticidade (MOE) e de ruptura (MOR) em flexão de madeiras, trabalhando com um conjunto de amostras com grande variação de densidade.

Fardim *et al.* (2005) usaram NIRS para a predição das propriedades ópticas e mecânicas de polpa *Kraft* de *Eucalyptus grandis*. Utilizando a regressão PLS e até sete fatores PLS, os autores encontraram modelos com coeficientes de correlação satisfatórios para a calibração da absorção e espalhamento de luz, dos índices de tração e flexão e do módulo de elasticidade da polpa celulósica.

Niskosgi (2005), a partir de espectros coletados da madeira de *Pinus taeda* L., obteve modelos para predição dos índices de tração, rasgo e arrebentamento do papel com valores de correlação na calibração de 0,79, 0,77 e 0,70, respectivamente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS PARA AQUISIÇÃO ESPECTRAL

As amostras usadas para a aquisição dos espectros no infravermelho próximo foram os corpos-de-prova dos filmes nanocelulósicos destinados aos ensaios de determinação do grau de cristalinidade (IC) e ensaios de resistência à tração e ao arrebentamento.

Os corpos-de-prova foram previamente acondicionados em sala climatizada com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ (T402—om-93) para a padronização das leituras na mesma temperatura e umidade. As leituras foram realizadas antes da realização dos ensaios.

Para geração dos modelos de calibração para os ensaios de tração e arrebentamento foram usadas cinco e quatro amostras por tratamento, totalizando 70 e 56 amostras, respectivamente. Para a calibração do grau de cristalinidade 28 corpos-de-prova foram submetidos à leitura no espectrômetro NIR, sendo dois por tratamento.

3.2 AQUISIÇÃO ESPECTRAL

Os espectros na faixa do infravermelho próximo foram adquiridos no espectrômetro Bruker-Tensor 37, que utiliza a transformada de Fourier, juntamente com o programa *OPUS*. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira da UFPR. A aquisição espectral foi realizada no modo de absorbância na faixa de radiação de 10000 a 4000 cm^{-1} com resolução espectral de 2 cm^{-1} . O espectro de cada amostra foi obtido por meio da média de 64 varreduras. Os espectros de absorbância adquiridos de cada amostra foram posteriormente correlacionados com os valores encontrados nos ensaios pelos métodos convencionais.

3.3 CALIBRAÇÃO E SELEÇÃO DOS MODELOS

Para geração dos modelos de calibração foi utilizada a regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS regression*) por meio do programa *The Unscrambler*® versão 10.1 e adotado o método da validação cruzada completa (*full cross-validation*) para a validação dos modelos de calibração. Foram selecionadas faixas espectrais que melhor se relacionaram com as propriedades de interesse.

As calibrações foram realizadas a partir dos espectros originais e dos espectros pré-tratados matematicamente pelo método da primeira e da segunda derivada “*Savitzky-Golay*” (SAVITZKY e GOLAY, 1964). Contudo, os melhores modelos foram gerados e apresentados neste trabalho utilizando-se os espectros originais.

Os modelos foram ajustados com um máximo de sete fatores PLS, sendo que o número de fatores PLS adotado para cada modelo foi aquele que minimizou a variância residual da calibração e da validação cruzada. Amostras classificadas como *outliers* no gráfico de resíduos de *Student* foram detectadas e excluídas dos modelos.

Os parâmetros adotados para seleção dos modelos de calibração foram: coeficiente de correlação do modelo na validação cruzada (Rcv), erro padrão da validação cruzada (SECV), número de fatores PLS utilizados na calibração (Fat) e a relação de desempenho do desvio (RPD).

O SECV mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade de interesse em um lote de amostras desconhecidas, diferentes das amostras que compõem o lote de calibração (SCHIMLECK *et al.*, 2003).

O RPD corresponde à relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional (SD) e o erro padrão da validação cruzada (SECV). Este valor permite a comparação entre calibrações para diferentes variáveis, já que possibilita a padronização do erro padrão da predição (WILLIAMS e SOBERING, 1993).

De acordo com Schimleck *et al.* (2003), calibrações com a relação de desempenho do desvio (RPD) superior a 2,5 são consideradas satisfatórias para a

seleção de árvores em programas de melhoramento, embora valores de RPD iguais ou superiores a 1,5 sejam suficientes para leituras iniciais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROS NIR

Na Figura 3.2 são apresentados os espectros referentes aos filmes antes do tratamento mecânico (T00) e após diferentes passes pelo moinho (T02, T05, T10, T20, T30 e T40). Os espectros foram tratados com a correção da linha de base (*Baseline*) para melhor visualização dos picos.

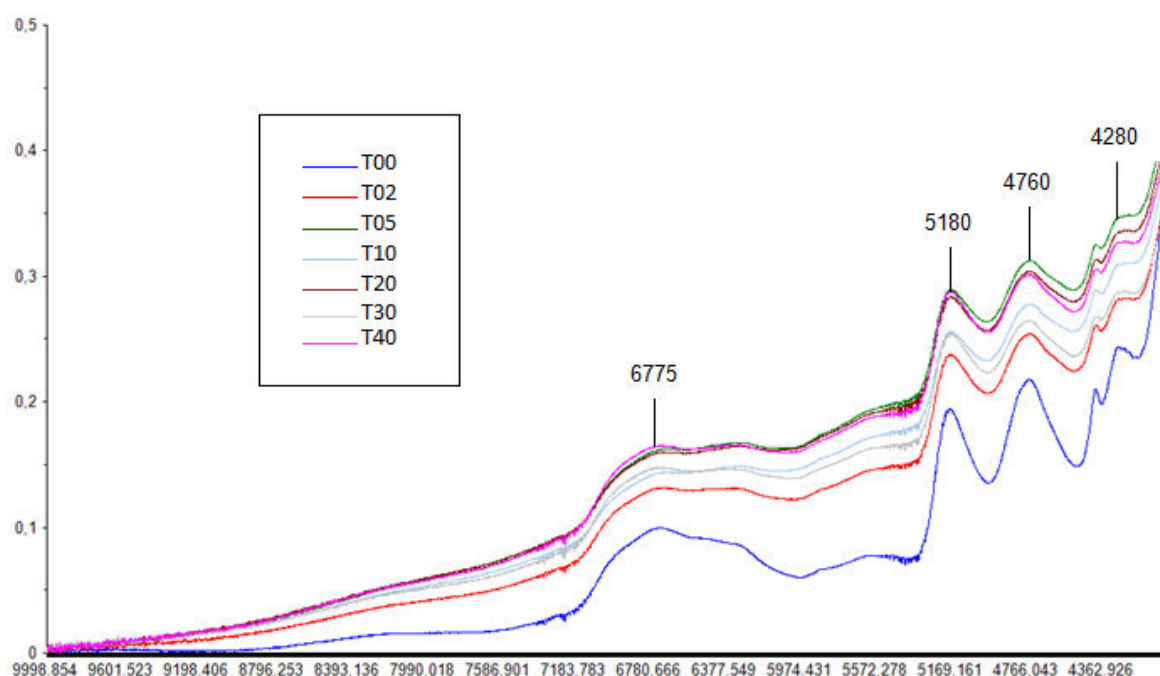


FIGURA 3.2 – ESPECTROS NIR REFERENTES AOS TRATAMENTOS T00, T02, T05, T10, T20, T30 e T40

Pela Figura 3.2 é possível observar bandas características do espectro de materiais lignocelulósicos com picos em diferentes intensidades. As bandas características do grupo OH a 6775 cm^{-1} podem ser atribuídas à região semi-cristalina da celulose (TSUCHIKAWA e SIESLER, 2003a). O pico de 5180 cm^{-1} corresponde ao OH da água (SIESLER *et al.*, 2002). As bandas entre $4890\text{--}4620\text{ cm}^{-1}$ e em 4280 cm^{-1} podem ser atribuídas a regiões semi ou cristalinas da celulose (OSBORNE e FEARN, 1986).

Observa-se uma mudança de intensidade nos picos com o processo mecânico. Os picos associados às regiões semi-cristalina e cristalina da celulose apresentaram uma redução na intensidade associada a diminuição da cristalinidade. O processo de desfibrilação gerou mudanças a nível molecular e/ou pela dissolução dos carboidratos ou agregação das nanofibrilas de celulose, conforme também foi observado por Fardim *et al.* (2005) em trabalho avaliando polpas com diferentes graus de refinação.

4.2 MODELOS DE CALIBRAÇÃO

Na Tabela 3.1 observa-se o resumo das calibrações PLS desenvolvidas para estimar o índice de cristalinidade e as propriedades de resistência à tração e ao arrebetamento para os 14 tratamentos estudados. Os modelos selecionados foram os que apresentaram menores valores de erro padrão da validação cruzada.

TABELA 3.1 - CALIBRAÇÕES PLS PARA AS PROPRIEDADES DOS FILMES NANOCELULÓSICOS

Propriedade	Rc	Rcv	Fat	nº	SEC	SECV	<i>outlier</i>	RPD
IC	0,98	0,96	6	28	0,87	1,34	0	3,56
IT	0,84	0,80	6	70	10,86	12,68	0	1,79
IA	0,97	0,93	7	55	0,62	1,06	1	2,46

Onde: IC = índice de cristalinidade; IT = índice de tração; IA = índice de arrebetamento; Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; Fat. = número de fatores PLS; nº = número de amostras usadas na calibração; SEC = erro padrão da calibração (IC=%, IT=N.m/g, IA=KPam²/g); SECV = erro padrão da validação cruzada (IC=%, IT=N.m/g, IA=KPam²/g); *outlier* = número de amostras descartadas do modelo; RPD = relação de desempenho do desvio.

Para a calibração das propriedades dos filmes o número de fatores PLS utilizados variou entre cinco e sete. As calibrações geraram modelos com coeficientes de correlação na validação cruzada, Rcv, entre 0,80 e 0,96 e a relação de desempenho do desvio (RPD) variou de 1,79 a 3,56. Esses valores de RPD são considerados satisfatórios para leituras iniciais (Schimleck *et al.*, 2003).

A Figura 3.3 (A, B e C) apresenta as correlações entre os valores medidos e os preditos pelos modelos de calibração para o índice de cristalinidade (IC), índice de tração (IT) e índice de arrebetamento (IA).

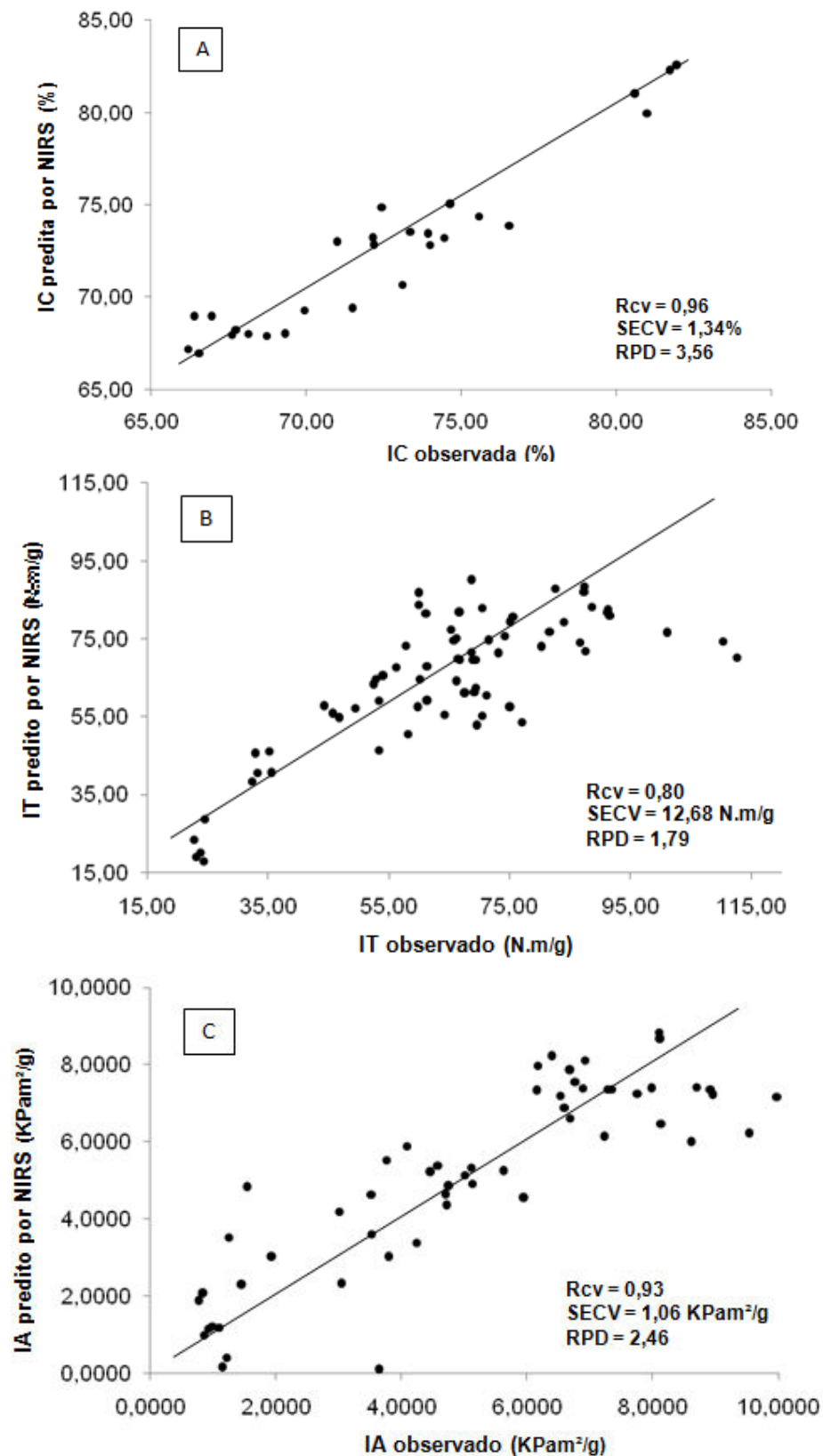


FIGURA 3.3 – CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS E MEDIDOS PARA O ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (3A), ÍNDICE DE TRAÇÃO (3B) E ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO (3C)

O índice de cristalinidade da celulose nos filmes pode ser previsto por um modelo que apresentou coeficiente de correlação na validação cruzada (Rcv) de 0,96, erro padrão na validação cruzada de 1,34% e relação de desempenho de desvio (RPD) de 3,56.

O modelo gerado para calibração do índice de tração dos filmes apresentou o melhor ajuste quando foram utilizados seis fatores PLS. Nestas condições o valor encontrado para o Rcv foi de 0,80 e RPD igual de 1,79.

Os valores do modelo gerado para predição do índice de arrebentamento, quando foram utilizados sete fatores PLS, foram: coeficientes de correlação para calibração e validação cruzada (Rc e Rcv) de 0,97 e 0,93, respectivamente, erro padrão da validação cruzada (SECV) de 1,06N.m/g e relação de desempenho do desvio (RPD) de 2,46.

Samistraro e Muniz (2009) utilizando NIRS e regressão PLS para a calibração de propriedades de papel *Kraft*, encontraram modelos com coeficientes de correlação na calibração de 0,94 para resistência ao arrebentamento e de 0,93 para resistência à tração transversal. Na geração dos modelos de calibração para a resistência ao arrebentamento e tração transversal foram necessários nove e seis fatores PLS, respectivamente.

Tsuchikawa e Siesler (2003a e b) usaram a espectroscopia NIR para identificação e separação das regiões amorfa, semi-cristalina e cristalina da celulose de madeira de coníferas e folhosas entre os intervalos de comprimento de onda de 7200-6100 cm^{-1} . De acordo com os autores a região (7200-6100 cm^{-1}) pode ser atribuída ao primeiro sobreton das vibrações do estiramento do grupo OH. Os comprimentos de onda entre 7000 a 6900 cm^{-1} foram associados à absorção dos grupos OH das regiões amorfas da celulose, pela grande acessibilidade percebida nesta região. A região entre 6800-6600 cm^{-1} foi classificada como sendo semi-cristalina devido a acessibilidade dos grupos OH que mostrou um valor intermediário entre a região amorfa e as regiões cristalinas, e por fim as regiões cristalinas foram associadas ao intervalo de 6500 a 6300 cm^{-1} .

As faixas espectrais encontradas neste trabalho que mais contribuíram para a geração do modelo de calibração do índice de cristalinidade foram as de aproximadamente 7677-7420 cm^{-1} , 6798-5570 cm^{-1} e 5358-4430 cm^{-1} . Os

comprimentos de onda da segunda faixa espectral selecionada na obtenção do modelo ($6798\text{-}5570\text{ cm}^{-1}$) estão de acordo com os encontrados por Tsuchikawa e Siesler (2003a e b), dentro da faixa estudada pelos autores, e correspondem a regiões semi-cristalinas ($6800\text{-}6600\text{ cm}^{-1}$) e cristalinas ($6500\text{-}6300\text{ cm}^{-1}$).

As regiões do espectro selecionadas para o desenvolvimento dos modelos de calibração para os índices de tração foram de $7859\text{-}7392\text{ cm}^{-1}$, $6770\text{-}6250\text{ cm}^{-1}$, $4834\text{-}4340\text{ cm}^{-1}$ e para o índice de arrebetamento de $6676\text{-}6280\text{ cm}^{-1}$, $6163\text{-}5580\text{ cm}^{-1}$, $5380\text{-}4925\text{ cm}^{-1}$, $4212\text{-}4108\text{ cm}^{-1}$. Algumas das faixas selecionadas para calibração dos modelos de resistência à tração ($6770\text{-}6250\text{ cm}^{-1}$) e ao arrebetamento ($6676\text{-}6280\text{ cm}^{-1}$) correspondem a regiões semi-cristalinas e cristalinas da celulose.

Fujimoto *et al.* (2007) usando NIRS para predição de propriedades mecânicas da madeira concluíram que as bandas de absorção referentes aos grupos OH nas regiões cristalina e semi-cristalina influenciaram fortemente nas calibrações para determinação de propriedades mecânicas e indicaram correlação positiva entre α -celulose e regiões cristalinas e a resistência da madeira.

Interações entre os átomos em diferentes moléculas alteram os estados de energia vibracional, deslocando assim bandas de absorção já existentes e dando origem a novas, refletindo diferenças na estrutura cristalina. Desta forma diferentes estruturas cristalinas podem ser distinguidas e propriedades físicas como densidade, viscosidade podem ser determinadas de maneira indireta. Pode-se dizer que o espectro NIR contém também além de informações químicas, informações físicas que podem ser empregadas para determinar tais propriedades das amostras (BLANCO e VILLARROYA, 2002).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se que concluir que:

- As calibrações apresentados neste capítulo mostram que a espectroscopia NIR tem o potencial para prever o índice de cristalinidade e as propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento de filmes celulósicos e nanocelulósicos;
- os coeficientes de correlação na validação cruzada para os modelos gerados variaram entre 0,80 e 0,96 e a relação de desempenho do desvio (RPD) variou de 1,79 a 3,56;
- as faixas espectrais correspondentes as regiões cristalina e semi-cristalina da celulose influenciaram nas calibrações para determinação de propriedades mecânicas dos filmes.

6 REFERÊNCIAS

ALEMEA, H.G.; COSTA, L.M.; BARBEIRA, P.J.S. Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis. **Talanta**, v. 78, p. 1422–1428, 2009.

ALVES, A.; SANTOS, A.; PEREZ, D.S.; RODRIGUES, J.; PEREIRA, H.; SIMÕES, R.; SCHWANNINGER, M. NIR PLSR model selection for Kappa number prediction of maritime pine *Kraft* pulps. **Wood Science and Technology**, v.41, p. 491-499, 2007.

BALABIN, R.M.; SAFIEVA, R.Z.; LOMAKINA, E.I. Near-infrared (NIR) spectroscopy for motor oil classification: From discriminant analysis to support vector machines. **Microchemical Journal**, v. 98, p. 121–128, 2011.

BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, nº. 4, p. 240-250, 2002.

BOKOBZA, L. Near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v.6, p.3-17, 1998.

BORIN, A.; FERRÃO, F.M.; MELLO, C.; MARETTO, D.A.; POPPI, R.J. Least-squares support vector machines and near infrared spectroscopy for quantification of common adulterants in powdered milk. **Analytica Chimica Acta**, v. 579, p. 25–32, 2006.

BORIN, V. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de lubrificantes**. 2003. 104p. (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry, **Analyst**, London, v.125, p.2125-2154, 2000.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3.ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.

CEN, H.; HE, Y. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 72-83, 2007.

CLEVE, E.; BACH, E.; SCHOLLMAYER, E. Using chemometric methods and NIR spectrophotometry in the textile industry. **Analytica Chimica Acta**, v. 420, p. 163-167, 2000.

COGDILL, R.P.; SCHIMLECK, L.R.; JONES, P.D.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F.; CLARK, A. Estimation of the physical wood properties of *Pinus taeda* L. radial strips using least square support vector machines. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 12, p. 263-269, 2004.

COZZOLINO, D.; KWIATKOWSKI, M.J.; PARKER, M.; CYNKAR, W.U.; DAMBERGS, R.G.; GISHEN, M.; HERDERICH, M.J. Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy, **Analytica Chimica Acta**, v. 513, p. 73–80, 2004.

DURAND, A.; DEVOS, O.; RUCKEBUSCH, C.; HUVENNE, J.P. Genetic algorithm optimisation combined with partial least squares regression and mutual information variable selection procedures in near-infrared quantitative analysis of cotton–viscose textiles. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, p. 72–79, 2007.

FARDIM, O.; FERREIRA, M.M.C.; DURÁN, N. Determination of Mechanical and Optical Properties of Eucalyptus *Kraft* Pulp by NIR Spectrometry and Multivariate Calibration. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 25, n°. 4, p. 267-279, 2005.

FARDIM, P.; FERREIRA, M.M.C.; DURÁN, N. Multivariate calibration for quantitative analysis of eucalypt kraft pulp by nir spectrometry. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 22, n°. 1, p. 67–81, 2002.

FUJIMOTO, T.; YAMAMOTO, H.; TSUCHIKAWA, S. Estimation of Wood Stiffness and Strength Properties of Hybrid Larch by Near-Infrared Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 61, n°. 8, p. 882-888, 2007.

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. Partial Least-Square regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.185, p.1-17, 1986.

GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics, second edition**. Boca Raton: CRC, 2006. 520p.

GIERLINGER, N.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B.; WIMMER, R. Rapid determination of heartwood extractives in *Larix* sp. by means of Fourier transform near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 10, p. 203-214, 2002.

HEDRICK, S.E.; BENNETT, R.M.; RIALS, T.G.; KELLEY, S.S. Correlation of Near-Infrared Spectroscopy Measurements with the Properties of Treated Wood. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, n^o. 4, p. 279-285, 2007.

HEIN, P.R.G.; CAMPOS, A.C.M.; MENDES, R.F.; MENDES, L.M.; CHAIX, G. Estimation of physical and mechanical properties of agro-based particleboards by near infrared spectroscopy. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, p. 431-442, 2011.

HENRIKSEN, H.C.; NAES, T.; RODBOTTEN, R.; AASTVEIT, A. Simultaneous modelling of process variables and raw material properties as measured by NIR. A case study from cellulose production. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 77: p. 238-246, 2005.

HUANG, H.; YU, H.; XU, H.; YING, Y. Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 303-313, 2008.

JONES, P.D.; SCHIMLECK, L.R.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F.; CLARK, A. Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips by diffuse reflectance near infrared. **Wood Science Technology**, v. 40, p. 709-720, 2006.

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; SNELL, R.; GROOM, L.H.; SLUITER, A. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. **Wood Science Technology**, v. 38, p. 257-276, 2004.

KEMPEN, T.; JACKSON, D. NIRS may provide rapid evaluation of amino acids. **Feedstuffs**, Minnetonka, v.68, p.12-15, 1996.

LACHENAL, G. Dispersive and Fourier transform near-infrared spectroscopy of polymeric materials. **Vibrational Spectroscopy**, v. 9, p. 93-100, 1995.

LUYPAERT, J.; MASSART, D.L.; HEYDEN, Y.V. Near-infrared spectroscopy applications in pharmaceutical analysis, **Talanta**, v. 72, p. 865–883, 2007.

MAGALHÃES, W.L.E.; PEREIRA, J.C.D.; MUÑIZ, G.I.B.; KLOCK, U.; SILVA, J.R.M. Determinação de propriedades químicas e anatômicas de madeira com o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo. **Boletim Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 50, p. 25-36, 2005.

MANTANUSA, J.; ZIÉMONSA, E.; LEBRUNA, P.; ROZETA, E.; KLINKENBERGB, R.; STREELB, B.; EVRARD, B.; HUBERT, P. Moisture content determination of pharmaceutical pellets by near infrared spectroscopy: Method development and validation. **Analytica Chimica Acta**, v. 642, p. 186-192, 2009.

MARK, H.; WORKMAN, J. **Chemometrics in Spectroscopy**. 1.ed. London: Academic Press, 2007. 526p.

MARTINS, A.; DAFFNER, L.A.; FENECH, A.; MCGLINCHEY, C.; STRLIČ, M. Non-destructive dating of fiber-based gelatin silver prints using near-infrared spectroscopy and multivariate analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, p. 1459–1469, 2012.

MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.; DEMING, S.N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. **Chemometrics**: a textbook. New York: Elsevier, 1986.

MICHELL, A.J.; SCHIMLECK, L.R. Developing a method for the rapid assessment of pulp yield of plantation eucalypt trees beyond the year 2000. **Appita Journal**, v. 51, p. 428–432, 1998.

MONTES, J.M.; UTZ, H.F.; SCHIPPRACK, W.; KUSTERER, B.; MUMINOVIC, J.; PAUL, C.; MELCHINGER, A.E. Near-infrared spectroscopy on combine harvesters to measure maize grain dry matter content and quality parameters. **Plant Breeding** v. 125, p. 591-595, 2006.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 2005. 160 f. Tese

(Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

OSBORNE, B.G.; FEARN, T. **Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis**. Longman Scientific and Technical, Harlow, Essex, UK, 1986. 200p.

OTHMAN, N.S.; FEVOTTE, G.; EGRAZ, J.B.; SUAUI, J.M. Control of Polymer Molecular Weight Using Near Infrared Spectroscopy. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 654-664, 2004.

OTTO, M. **Chemometrics**. Weinheim: Wiley, 1999.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.14, n.2, p.198-219, 2003.

PEDRO, A.M.K.; FERREIRA, M.M.C. Nondestructive Determination of Solids and Carotenoids in Tomato Products by Near-Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 2505-2511, 2005.

PIMENTEL, M.F.; RIBEIRO, G.M.G.S.; CRUZ, R.S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J.G.A.; TEIXEIRA, L.S.G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 201–206, 2006.

RANA, R.; LANGENFELD-HEYSER, R.; FINKELDEY, R.; POLLE, A. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. **Wood Science Technology**, v. 44, nº. 2, p. 225–242, 2010.

RANTANEN, J.; WIKSTROM, H.; TURNER, R.; TAYLOR, L.S. Use of In-Line Near-Infrared Spectroscopy in Combination with Chemometrics for Improved Understanding of Pharmaceutical Processes. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 556-563, 2005.

ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, p. 683–700, 2007.

ROHE, T.; BECKER, W.; KÖLLE, S.; EISENREICH, N.; EYERER, P. Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes. **Talanta**, v. 50, p. 283–290, 1999.

RUCKEBUSCH, C.; ORHAN, F.; DURAND, A.; BOUBELLOUTA, T.; HUVENNE, J.P. Quantitative Analysis of Cotton–Polyester Textile Blends from Near-Infrared Spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 60, p. 539-544, 2006.

SAMISTRARO, G.; MUNIZ, G.I.B. Previsão das propriedades físicas do papel *Kraft* por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). **Química Nova**, v. 32, nº. 6, p. 1422-1425, 2009.

SANDBERG, K.; STERLEY, M. Separating Norway spruce heartwood and sapwood in dried condition with near-infrared spectroscopy and multivariate data analysis. **European Journal of Forest Research**, v. 128, p. 475–481, 2009.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. **Analytical Chemistry**, Washington, v.36, n.8, p.1627-1639, 1964.

SCAFI, S. H. F. **Sistema de Monitoramento em tempo real de destilações de petróleo e derivados empregando a espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. 196 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SCHIMLECK, L.R.; DORAN, J.C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.51, p.2433-2437, 2003.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 66-73, 2004.

SCHIMLECK, L.R.; PAYNE, P.; WEARNE, R.H. Determination of important pulp properties of hybrid poplar by near infrared spectroscopy. **Wood and Fiber Science**, v. 37: 462–471, 2007.

SEFARA, N.L.; CONRADIE, D.; TURNER, P. Progress in the use of near-infrared absorption spectroscopy as a tool for the rapid determination of pulp yield in plantation eucalypts. **Tappi Journal**, Atlanta, v.53, n.11, p.15-17, 2000.

SIESLER, H.W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H.M. **Near infrared spectroscopy**: principles, instruments, applications. New York: Wiley-VCH, 2002.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. São Paulo: Bookman, 2001. 838p.

TERDWONGWORAKUL, A.; PUNSUWAN, V.; THANAPASE, W., TSUCHIKAWA, S. Rapid assessment of wood chemical properties and pulp yield of *Eucalyptus camaldulensis* in Thailand tree plantations by near infrared spectroscopy for improving wood selection for high quality pulp. **Journal of Wood Science**, v. 51, p. 167–171, 2005.

TSUCHIKAWA, S. A Review of Recent Near Infrared Research for Wood and Paper. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, nº. 1, p. 43-71, 2007

TSUCHIKAWA, S.; SCHWANNINGER, M.A Review of Recent Near-Infrared Research for Wood and Paper (Part 2). **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 48, p. 560–587, 2013.

TSUCHIKAWA, S.; SIESLER, H. W. Near-infrared spectroscopy monitoring of the diffusion process of deuterium -labeled molecules in wood. Part II: hardwood. **Applied Spectroscopy**, v. 57, n. 6, p. 675-681, 2003a.

TSUCHIKAWA, S.; SIESLER, H. W. Near-infrared spectroscopy monitoring of the diffusion process of deuterium -labeled molecules in wood. Part I: softwood. **Applied Spectroscopy**, v. 57, n. 6, p. 667-674, 2003b.

VELASCO, L.; MÖLLERS, C.; BECKER, H.C. Estimation of seed weight, oil content and fatty acid composition in intact single seeds of rapeseed (*Brassica napus* L.) by near-infrared reflectance spectroscopy. **Euphytica**, v. 106,p. 79–85, 1999.

VENÃS, T.M.; RINNAN, A. Determination of weight percent gain in solid wood modified with in situ cured furfuryl alcohol by near-infrared reflectance spectroscopy. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 92, p. 125–130, 2008.

VIANA, L.C.; TRUGILHO, P.F.; HEIN, P.R.G.; LIMA, J.T.; SILVA, J.R.M. Predicting the morphological characteristics and basic density of *Eucalyptus* wood using the NIRS technique. **Cerne**, v. 15, n. 4, p. 421-429, 2009.

VIANA, L.C.; TRUGILHO, P.F.; HEIN, P.R.G.; SILVA, J.R.; LIMA, J.T. Modelos de calibração e a espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades químicas e da densidade básica da madeira de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, v. 20, nº. 2, p. 367-376, 2010.

WALKER, J.C.F. **Primary Wood Processing: Principles and Practice**. 2.ed. New Zealand: Springer, 2006. 596p.

WILLIAMS, P.C.; SOBERING, D.C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v.1, n.1, p.25-33, 1993.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. **Chemometrics, present and future success, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v.44, p.3-14, 1998.

WORKMAN, J.; WEYWER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC, 2007. 332p.

YEH, T.F.; CHANG, H.M.; KADLA, J.F. Rapid Prediction of Solid Wood Lignin Content Using Transmittance Near-Infrared Spectroscopy, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 1435-1439, 2004.

Capítulo 4:

Considerações Finais

A realização desta pesquisa permitiu concluir que é possível obter filmes nanocelulósicos a partir de nanofibrilas de *Pinus* sp. produzidas por meio do processo mecânico de desfibrilação utilizando o moinho *Masscolloider Masuko Sangyo*.

Nanofibrilas de celulose podem ser obtidas tanto a partir de polpa celulósica designificada como não-designificada gerando filmes com resistência mecânica semelhantes. Do ponto de vista econômico torna-se uma alternativa interessante já que podem ser reduzidos os custos gastos com processos de branqueamento.

Em relação às propriedades dos filmes nanocelulósicos, a maior área superficial produzida após o processo de desfibrilação da polpa celulósica permite o aumento do número de ligações interfibras e cria uma rede mais densa, promovendo a melhoria nas propriedades físicas e mecânicas estudadas.

Quanto às propriedades físicas avaliadas, filmes nanocelulósicos apresentaram menor absorção de água pela menor porosidade e estrutura compacta que apresentam quando comparados aos tratamentos que não sofreram processo de desfibrilação. Como consequência das reduções na espessura dos filmes formados por nanofibrilas, que se mostrou cerca de três vezes menor, as densidades dos filmes nanocelulósicos também aumentaram nesta mesma proporção em relação aos filmes formados por fibras que não sofreram tratamento mecânico.

As propriedades mecânicas de tração e arrebentamento dos filmes nanocelulósicos apresentaram valores significativamente maiores quando comparadas aos filmes produzidos a partir da polpa sem processo de desfibrilação.

Verificou-se que o processo mecânico de desfibrilação permite a obtenção de nanofibrilas de celulose capazes de fornecer excelentes propriedades a papéis ou filmes nanoestruturados. Contudo com o aumento do número de passes provoca também a degradação da celulose e a redução no grau de cristalinidade e polimerização da celulose. Essa redução na cristalinidade e na viscosidade da celulose, a partir de um determinado número de passes, ocasiona uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas dos filmes.

A diminuição do comprimento das fibras de celulose, resultantes do processo de desfibrilação, podem também influenciar negativamente sobre

propriedades mecânicas dos filmes.

Para os tratamentos não-deslignificados observou-se que valores máximos dos índices de tração e arrebetamento são alcançados até o tratamento com 10 passagens pelo moinho. Para os filmes deslignificados, o tratamento com dois passes mostrou os maiores valores de índice de tração e arrebetamento;

Em relação à espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), verificou-se que a técnica apresenta potencial para prever o índice de cristalinidade e as propriedades de resistência à tração e ao arrebetamento de filmes celulósicos e nanocelulósicos. Os modelos foram considerados satisfatórios com coeficientes de correlação na validação cruzada (R_{cv}) variando entre 0,80 e 0,96 e a relação de desempenho do desvio (RPD) variou de 1,79 a 3,56.

A realização desta pesquisa proporcionou o conhecimento sobre a obtenção de nanofibrilas de celulose por processo mecânico a partir de polpa *Kraft* e a criação de um novo filme celulósico com propriedades físico-mecânicas desejáveis e com maior resistência à umidade, que possa substituir outros materiais não sustentáveis.

Espera-se contribuir no desenvolvimento da aplicação na nanotecnologia no setor florestal e de celulose e papel, por meio da criação de novos produtos oriundos de matérias-primas renováveis e sustentáveis.